T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI METAL SÜLFİDLERİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Gökhan UÇAR

DOKTORA TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2010

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI METAL SÜLFİDLERİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

GÖKHAN UÇAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Salih AYDOĞAN

2010, 263 Sayfa

Jüri : Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Doç. Dr. Alper ÖZKAN

Doç. Dr. Salih AYDOĞAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI

Yrd. Doç. Dr. Vildan ÖNEN

Bu tez, mekanokimyanın sülfürlü minerallerin hidrometalurjisine olan etkisini araştırmaktadır. Mekanokimyanın tanımı ise, mekanik aktive edilen minerallerin fizikokimyasal değişimi olarak tarif edilmektedir. Bu çalışmada; kalkopirit ($CuFeS_2$), sfalerit (ZnS), galen (PbS) ve pirit (FeS_2) gibi sülfürlü minerallerin amonyak, toz klor ve asetik asit gibi değişik reaktifler ile mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi araştırılmıştır. Ayrıca gezegensel değirmen kullanılarak mekanokimyasal çözündürme gerçekleştirilmiştir. Deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada liç şartlarının belirlenmesi deneylerinde karıştırma liçi yapılarak, ± 0,2 °C hassasiyetinde sıcaklığı ayarlanabilen sıcak su banyosuna konulan 1 L'lik cam beherlerde gerçekleştirilmiştir. Diğer aşama ise gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesidir. Gezegensel değirmenin dönüş süresi, değirmen dönüş hızı, bilye-partikül oranı ve değirmen şarj oranının metal sülfürlerin çözünmesine olan etkisi araştırılmıştır.

Deney sonuçları çözünme hızının özellikle toz klor ve asetik asit kullanılan deneylerde oldukça hızlı olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca, atmosferik basınç altında amonyak çözeltisinin içerisinde kalkopirit ve sfalerit çözünmesi gerçekleştirilmiştir. İncelenen farklı mineraller ve reaktiflere göre, mekanokimyasal çözünme farklılık göstermektedir ve metal sülfürlerden metal çözünmesinin gezegensel değirmen dönüş süresi, değirmen dönüş hızı, bilye şarj oranı ile doğru orantılı olduğu, artan değirmen şarj oranı ile azaldığı bulunmuştur. Yapılan deneylerin sonucunda, amonyak çözeltilerinde % 90,40 bakır ve % 71,09 çinko çözünmesi elde edilmiştir. Bakır, çinko ve demir kazanmak için kullanılan toz klor deneylerinde sırasıyla % 95,50; 81,57 ve 94,82 çözünme değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca, asetik asit kullanılarak yapılan deneylerde % 97,26 kurşun çözündürülmüştür.

Mekanik aktivasyon tarafından değiştirilen kalkopirit, sfalerit, galen ve pirit yüzeyleri X-ray ve elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Böylece amorflaşma derecesinin hesaplanması amaçlanmıştır. Amorflaşma derecesi mineralin yüzey hassasiyetini ve öğütmeye karşı direncini göstermektedir. Yapılan hesaplamaların sonucunda amorflaşma değeri büyükten küçüğe doğru FeS_2 > PbS > $CuFeS_2$ > ZnS olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler : Metal sülfidler, mekanokimyasal yöntem, gezegensel değirmen, liç, çözünme.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DISSOLUTION OF SOME METAL SULPHIDES BY MECHANOCHEMICAL PROCESSING

GÖKHAN UÇAR

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

2010, 263 Pages

Jury : Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Assoc. Prof. Dr. Alper ÖZKAN

Assoc. Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

Assist. Prof. Dr. Mustafa BOYRAZLI

Assist. Prof. Dr. Vildan ÖNEN

This thesis investigates the effect of mechanochemistry on hydrometallurgy of sulphide minerals. The definition of mechanochemistry is given as well as physicochemical changes in mechanically activated minerals are described. In this study, dissolution of mechanochemical processing of the sulphidic mineral chalcopyrite ($CuFeS_2$), sphalerite (ZnS), galena (PbS) and pyrite (FeS_2) with different reagents such as ammonia, powder chlorine and acetic acid have been investigated. In addition to mechanochemical process was performed using a planetary mill. Experiments were carried out two steps. First step was determination of leaching condition experiments which were carried out by agitation leaching using 1 L glass vessel put in the hot water bath whose temperature can be adjustable ± 0.2 °C sensitivity. Other step was determination of planetary mill condition. Effect of planetary mill grinding time, mill rotational speed, ball - particle ratio and filling of the milling chamber ratio on metal sulphide dissolution were investigated.

The experimental results indicated that the reaction rate was very fast especially using powder chlorine and acetic acid. Dissolution of chalcopyrite and sphalerite was performed to atmospheric pressure in ammonia solution. According to investigated different minerals and reagents, dissolution of mechanochemical processing was diversified. It was determined that metal dissolution from metal sulphide was directly proportional by planetary mill grinding time, mill rotational speed, ball - particle ratio. It was decreased with increasing filling of the milling chamber ratio. The experiment results provided that copper and zinc dissolution of 90.40 % and 71.09 % was obtained by ammonia solutions. Using powder chlorine experiments for copper, zinc and iron dissolution was achieved 95.50 %, 81.57 % and 94.82 % respectively. Further 87.26 % lead was extracted to using acetic acid experiments.

Surface of chalcopyrite, sphalerite, galena and pyrite modified by mechanical activation have been investigated by means of X-ray diffraction and electron microscope. Thus it was aimed that value of amorphization was calculated. It was shown mineral structural sensitivity and resist to milling. According to calculated amorphization value was observed in the fallowing order : FeS_2 > PbS > $CuFeS_2$ > ZnS.

Keywords : Metal sulphides, mechanochemical processing, planetary mill, leaching, dissolution.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın her safhasında beni destekleyip yönlendiren, teşvik eden daima en iyinin ve doğrunun olması için çalışan ve benim yetişmem için emeğini esirgemeyen Danışman Hocam Doç. Dr. Salih AYDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum. Ayrıca, tez çalışmamın daha iyi olması için bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Tez İzleme Komitesi üyelerimden Prof. Dr. Erol PEHLİVAN ve Doç. Dr. Alper ÖZKAN'a ve jüri üyelerimden Yrd. Doç. Dr. Mustafa BOYROZLI ve Yrd. Doç. Dr. Vildan ÖNEN'e teşekkürü bir borç bilirim. Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. M. Kemal GÖKAY'a ve diğer hocalarıma da manevi destekleri için, yardımlarını esirgemeyen Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma da çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar kısmında yardımlarını ve laboratuar olanaklarını esirgemeyen Devlet Su İşleri (DSİ) ve Maden Tetkik Arama (MTA) kurumlarına ve çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Bu günlere ulaşmamı borçlu olduğum ve tez süresince manevi desteklerini esirgemeyen Babam Mehmet UÇAR ve Annem Serpil UÇAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Mekaniksel Öğütme	2
1.2. Mekaniksel Öğütmeyle Minerallerin Artan Çözünmesi	4
1.3. Mekaniksel Öğütme Parametreleri	6
1.3.1. Öğütücü tipi	7
1.3.2. Öğütme haznesi	7
1.3.3. Öğütme hızı	8
1.3.4. Öğütme süresi	8
1.3.5. Öğütücü malzeme	9
1.3.6. Bilye-partikül oranı	9
1.3.7. Öğütme haznesinin doluluk oranı	10
1.3.8. Öğütme atmosferi	10
1.3.9. İşlem kontrol elemanları	11
1.3.10. Öğütme sıcaklığı	12
1.4. Mekaniksel Öğütme İçin Kullanılan Ekipmanlar	12
1.4.1. Karıştırmalı bilyeli değirmen	13
1.4.2. Mikser değirmen	14
1.4.3. Gezegensel değirmen	15
1.5. Mekaniksel Öğütme Tekniğinin Avantajları	17
1.6. Mekanokimyanın Teorileri ve Modelleri	18
1.6.1. Kızgın-nokta teorisi	18
1.6.2. Magma-plazma modeli	19
1.6.3. Küresel model	20
1.6.4. Dislokasyon teorisi	21

1.6.5. Aktif merkezli kısa-yaşam teorisi 21
1.6.6. Kinetik model 22
1.6.7. Etki modeli 22
1.7. Hidrometalurjide Mekanik Aktivasyon 23
1.7.1. Lurgi-mitterberg prosesi 23
1.7.2. Activox^{tm} prosesi 24
1.7.3. Irigetmet prosesi 25
1.7.4. Sunshine prosesi 25
1.7.5. Metprotech prosesi 25
2. LİÇ 26
2.1. Liçin Uygulama Alanları 27
2.2. Liç İşleminde Gerekli Koşullar 29
2.3. Liç Uygulamaları 29
2.3.1. Yerinde liç 30
2.3.2. Hazırlıksız yığın liçi 31
2.3.3. Hazırlıklı yığın liçi 31
2.3.4. Süzme liçi 32
2.3.5. Karıştırma liçi 33
2.3.6. Basınç liçi 33
2.3.7. Bakteri liçi 34
3. ÇÖZÜNME KİNETİĞİ 35
3.1. Çözünme Mekanizmaları 35
3.1.1. Reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edilmesi 35
3.1.2. Reaksiyonun difüzyonla kontrol edilmesi 38
3.2. Çözünme Kinetik Modelleri 40
4. KALKOPİRİT KONSANTRESİNİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ 43
4.1. Bakır hakkında genel bilgiler 44
4.1.1. Başlıca bakır mineralleri 45
4.1.2. Bakırın ve kalkopiritin kimyasal ve fiziksel özellikleri 46
4.1.3. Bakırın kullanım alanları 46
4.1.4. Bakır Cevherlerini Zenginleştirme Yöntemleri 47

4.1.4.1. Pirometalurjik yöntemler 47
4.1.4.2. Hidrometalurjik yöntemler 48
4.2. Materyal 49
4.3. Amonyak / Amonyum Sülfat Etkisi Deneyleri 51
4.3.1. Metot 51
4.3.2. Bulgular 54
4.3.2.1. Amonyak / amonyum sülfat oranının belirlenmesi 54
4.3.2.2. Liç şartlarının belirlenmesi 59
4.3.2.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri 60
4.3.2.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri 61
4.3.2.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri 63
4.3.2.2.4. Hava debisinin etkisi deneyleri 64
4.3.2.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi 66
4.3.2.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri 66
4.3.2.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri 67
4.3.2.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 69
4.3.2.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresinin doluluk oranının etkisi deneyleri 70
4.3.3. $CuFeS_2$'nin çözünmesi 72
4.3.4. Çözünme Kinetiği 74
4.3.5. Farklı öğütme koşullarının bakır çözünme hızına etk 77
4.4. Toz Klor Etkisi Deneyleri 82
4.4.1. Metot 82
4.4.2. Bulgular 82
4.4.2.1. Toz klor miktarının belirlenmesi 82
4.4.2.2. Liç şartlarının belirlenmesi 85
4.4.2.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri 85
4.4.2.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri 87
4.4.2.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri 88
4.4.2.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi 89
4.4.2.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri 90

4.4.2.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri 91
4.4.2.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 92
4.4.2.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresinin doluluk oranının etkisi deneyleri 94
4.4.3. $CuFeS_2$'nin çözünmesi 96
4.4.4. Çözünme Kinetiği 98
4.4.5. Farklı öğütme koşullarının bakır çözünme hızına etkisi 100
4.5. Bölüm Sonuçları 105
5. SFALERİT KONSANTRESİNİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ 112
5.1. Çinko hakkında genel bilgiler ve kullanım alanları 113
5.1.1. Başlıca çinko mineralleri 114
5.1.2. Çinkonun ve sfaleritin fiziksel ve kimyasal özellikleri 115
5.1.3. Çinko üretim yöntemleri 116
5.1.3.1. Kavurma ve indirgeme (izabe) yöntemi 116
5.1.3.2. Kavurma, liç ve elektrokazanım yöntemi 117
5.2. Materyal 117
5.3. Amonyak / Amonyum Karbonat Etkisi Deneyleri 118
5.3.1. Metot 118
5.3.2. Bulgular 119
5.3.2.1. Amonyak / amonyum karbonat oranının belirlenmesi 119
5.3.2.2. Liç şartlarının belirlenmesi 127
5.3.2.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri 128
5.3.2.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri 129
5.3.2.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri 130
5.3.2.2.4. Hava debisinin etkisi deneyleri 132
5.3.2.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi 133
5.3.2.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri 133
5.3.2.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri 135
5.3.2.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 137

5.3.2.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresinin doluluk oranının etkisi deneyleri 138
5.3.3. ZnS'nin çözünmesi 140
5.3.4. Çözünme Kinetiği 143
5.3.5. Farklı öğütme koşullarının çinko çözünme hızına etkisi 145
5.4. Toz Klor Etkisi Deneyleri 150
5.4.1. Metot 150
5.4.2. Bulgular 150
5.4.2.1. Toz klor miktarının belirlenmesi 150
5.4.2.2. Liç şartlarının belirlenmesi 153
5.4.2.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri 153
5.4.2.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri 154
5.4.2.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri 156
5.4.2.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi 157
5.4.2.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri 158
5.4.2.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri 159
5.4.2.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 161
5.4.2.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresinin doluluk oranının etkisi deneyleri 162
5.4.3. ZnS'nin çözünmesi 164
5.4.4. Çözünme Kinetiği 166
5.4.5. Farklı öğütme koşullarının çinko çözünme hızına etkisi 168
5.5. Bölüm Sonuçları 171
6. GALEN KONSANTRESİNİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ 176
6.1. Kurşun hakkında genel bilgiler 177
6.1.1. Başlıca kurşun mineralleri 178
6.1.2. Kurşun ve galenin fiziksel ve kimyasal özellikleri 179
6.1.3. Kurşun üretim yöntemi 179
6.2. Materyal ve Metot 180
6.3. Asetik Asit Etkisi Deneyleri 182

6.3.1. Asetik asit konsantrasyonunun belirlenmesi 182
6.3.2. Liç şartlarının belirlenmesi 185
6.3.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri 185
6.3.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri 187
6.3.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri 188
6.3.2.4. Hava debisinin etkisi deneyleri 190
6.3.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi 191
6.3.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri 191
6.3.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri 193
6.3.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 194
6.3.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının etkisi deneyleri 196
6.3.4. PbS'nin çözünmesi 198
6.3.5. Çözünme Kinetiği 201
6.3.6. Farklı öğütme koşullarının kurşun çözünme hızına etki 204
6.4. Bölüm Sonuçları 206
7. PİRİT KONSANTRESİNİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ 211
7. 1. Demir hakkında genel bilgiler 211
7.1.1. Başlıca demir mineralleri 212
7.1.2. Demirin ve piritin fiziksel ve kimyasal özellikleri 213
7.1.3. Demir üretim yöntemi 213
7.2. Materyal ve Metot 214
7.3. Toz Klor Etkisi Deneyleri 215
7.3.1. Toz klor miktarının belirlenmesi 215
7.3.2. Liç şartlarının belirlenmesi 219
7.3.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri 219
7.3.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri 220
7.3.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri 222
7.3.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi 223
7.3.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri 224
7.3.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyler 225

7.3.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 226
7.3.3.4. Gezegensel değirmen hücresi doluluk oranının etkisi deneyleri 228
7.3.4. FeS_2'nin çözünmesi 230
7.3.5. Çözünme kinetiği 232
7.3.6. Farklı öğütme koşullarının demir çözünme hızına etkisi 234
7.7. Bölüm Sonuçları 237
8. SONUÇLAR 242
9. KAYNAKLAR 246

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Mekaniksel öğütmede kullanılan öğütme hazneleri 7
Çizelge 1.2. Çatlaklı bölgelerde oluşan maksimum sıcaklıklar 19
Çizelge 1.3. Mekaniksel aktive edilmiş katılarda tahrik proseslerinin gevşeme süreleri 20
Çizelge 2.1. Liçin uygulama alanları 28
Çizelge 2.2. Hidrometalürjik üretim yöntemleri 30
Çizelge 4.1. Başlıca bakır mineralleri ve bileşenleri 45
Çizelge 4.2. Kalkopirit konsantresine ait Cu, Fe, Zn, Pb değerleri 50
Çizelge 4.3. Amonyum sülfat ve amonyak derişiminin bakır çözünmesine etkisi 54
Çizelge 4.4. Sabit amonyak derişiminde, amonyum sülfat derişiminin bakır çözünmesine etkisi 57
Çizelge 4.5. Aynı amonyak / amonyum sülfat oranını ile artan derişim değerlerinin bakır çözünmesine etkisi 58
Çizelge 4.6. Karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi 60
Çizelge 4.7. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi 62
Çizelge 4.8. Katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi 63
Çizelge 4.9. Hava debisinin bakır çözünmesine etkisi 65
Çizelge 4.10. Gezegensel değirmen öğütme süresinin bakır çözünmesine etkisi 66
Çizelge 4.11. Gezegensel değirmen dönüş hızının bakır çözünmesine etkisi 68
Çizelge 4.12. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının bakır çözünmesine etkisi 69
Çizelge 4.13. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri 71
Çizelge 4.14. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının bakır çözünmesine etkisi. 71
Çizelge 4.15. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi : Kinetik modeller ve her bir kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları 76
Çizelge 4.16. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında bakır çözünme hızın belirlenmesi 79
Çizelge 4.17. Farklı tamponların bakır çözünmesine etkisi 81

Çizelge 4.18. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi 83
Çizelge 4.19. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi 84
Çizelge 4.20. Karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi 85
Çizelge 4.21. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi 87
Çizelge 4.22. Katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi 88
Çizelge 4.23. Gezegensel değirmen öğütme süresinin bakır çözünmesine etkisi 90
Çizelge 4.24. Gezegensel değirmen dönüş hızının bakır çözünmesine etkisi 91
Çizelge 4.25. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının bakır çözünmesine etkisi 93
Çizelge 4.26. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri 94
Çizelge 4.27. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının bakır çözünmesine etkisi 94
Çizelge 4.28. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları 99
Çizelge 4.29. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında bakır çözünme hızının belirlenmesi 102
Çizelge 4.30. Bakır ve demir çözünmesinin pH ile değişimi 104
Çizelge 4.31. $CuFeS_2$, 30 ve 60 dk. Mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 theta değerine karşılık amorflaşma yüzdesi (% A) 110
Çizelge 5.1. Çinko mineralleri 115
Çizelge 5.2. Sfalerit konsantresine ait Cu, Fe, Zn, Pb değerleri 118
Çizelge 5.3. Amonyum karbonat ve amonyak derişiminin çinko çözünmesine etkisi 119
Çizelge 5.4. Sabit amonyak derişiminde, amonyum karbonat derişiminin çinko çözünmesine etkisi 121
Çizelge 5.5. Sabit amonyum karbonat derişiminde, amonyak derişiminin çinko çözünmesine etkisi 123
Çizelge 5.6. Bakır II sülfat miktarlarının çinko çözünmesine etkisi 125
Çizelge 5.7. Belirlenen oranlardaki derişimlerin değerlerinin artırılmasıyla çinko çözünme hızına etkisi 126
Çizelge 5.8. Karıştırma hızının çinko çözünmesine etkisi 128

Çizelge 5.9. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi 129
Çizelge 5.10. Katı/sıvı oranının çinko çözünmesine etkisi 131
Çizelge 5.11. Hava debisinin çinko çözünmesine etkisi 132
Çizelge 5.12. Gezegensel değirmen öğütme süresinin çinko çözünmesine etkisi 134
Çizelge 5.13. Gezegensel değirmen dönüş hızının çinko çözünmesine etkisi 135
Çizelge 5.14. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının çinko çözünmesine etkisi 137
Çizelge 5.15. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri 138
Çizelge 5.16. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının çinko çözünmesine etkisi 139
Çizelge 5.17. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları 143
Çizelge 5.18. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında çinko çözünme hızının belirlenmesi 147
Çizelge 5.19. Farklı tamponların çinko çözünmesine etkisi 149
Çizelge 5.20. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi 151
Çizelge 5.21. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi 152
Çizelge 5.22. Karıştırma hızının çinko çözünmesine etkisi 153
Çizelge 5.23. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi 155
Çizelge 5.24. Katı/sıvı oranının çinko çözünmesine etkisi 156
Çizelge 5.25. Gezegensel değirmen öğütme süresinin çinko çözünmesine etkisi 158
Çizelge 5.26. Gezegensel değirmen dönüş hızının çinko çözünmesine etkisi 159
Çizelge 5.27. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının çinko çözünmesine etkisi 161
Çizelge 5.28. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri 162
Çizelge 5.29. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının çinko çözünmesine etkisi 163
Çizelge 5.30. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları 166

Çizelge 5.31. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında çinko çözünme hızının belirlenmesi 169
Çizelge 5.32. ZnS, 30 ve 60 dk. Mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 theta değerine karşılık amorflaşma yüzdesi (% A) 174
Çizelge 6.1. Çinko mineralleri 178
Çizelge 6.2. Galen konsantresine ait Pb, Cu, Fe, Zn değerleri 180
Çizelge 6.3. Asetik asit derişiminin kurşun çözünmesine etkisi 182
Çizelge 6.4. Optimum asetik asit derişiminin belirlenmesi 184
Çizelge 6.5. Karıştırma hızının kurşun çözünmesine etkisi 186
Çizelge 6.6. Sıcaklığın kurşun çözünmesine etkisi 187
Çizelge 6.7. Katı/sıvı oranının kurşun çözünmesine etkisi 189
Çizelge 6.8. Hava debisinin kurşun çözünmesine etkisi 190
Çizelge 6.9. Gezegensel değirmen öğütme süresinin kurşun çözünmesine etkisi 192
Çizelge 6.10. Gezegensel değirmen dönüş hızının kurşun çözünmesine etkisi 193
Çizelge 6.11. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının kurşun çözünmesine etkisi 195
Çizelge 6.12. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri 196
Çizelge 6.13. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının kurşun çözünmesine etkisi 197
Çizelge 6.14. Sıcaklığın kurşun çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları 202
Çizelge 6.15. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında kurşun çözünme hızının belirlenmesi 205
Çizelge 6.16. PbS, 30 ve 60 dk. Mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 theta değerine karşılık amorflaşma yüzdesi (% A) 209
Çizelge 7.1. Pirit konsantresine ait Fe, Cu, Co, S değerleri 214
Çizelge 7.2. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi 216
Çizelge 7.3. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi 217
Çizelge 7.4. Karıştırma hızının demir çözünmesine etkisi 219
Çizelge 7.5. Sıcaklığın demir çözünmesine etkisi 221
Çizelge 7.6. Katı/sıvı oranının demir çözünmesine etkisi 222

Çizelge 7.7. Gezegensel değirmen öğütme süresinin demir çözünmesine etkisi 224
Çizelge 7.8. Gezegensel değirmen dönüş hızının demir çözünmesine etkisi 225
Çizelge 7.9. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının demir çözünmesine etkisi 227
Çizelge 7.10. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri 228
Çizelge 7.11. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının demir çözünmesine etkisi 229
Çizelge 7.12. Sıcaklığın demir çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları 232
Çizelge 7.13. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında demir çözünme hızının belirlenmesi 236
Çizelge 7.14. FeS_2, 30 ve 60 dk. Mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 theta değerine karşılık amorflaşma yüzdesi (% A) 240

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Kolloid değirmeni 2

Şekil 1.2. Mekanik öğütme esnasında bilye - partikül - bilye çarpışması 3

Şekil 1.3. Mekaniksel öğütme işlemi esnasında partikül boyutu değişimi 4

Şekil 1.4. Mineral yüzeylerinin teras-basamak-köşe yapısının şematik gösterimi 5

Şekil 1.5. Basamak uçlarında gerçeklesen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve eni basamak uçlarının oluşumu 6

Şekil 1.6. Mekaniksel öğütme işleminde üretilen alaşımın yapısını ve özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerin şematik olarak gösterimi 6

Şekil 1.7. Degirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıstırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpısma 13

Şekil 1.8. Mekaniksel öğütme için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyalı değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D-Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör), E-Mil değirmeni ve F-Haddeli değirmen 13

Şekil 1.9. Karıştırmalı bilyeli değirmenin iç görünümü 14

Şekil 1.10. Mikser değirmen (SPEX 8000) 15

Şekil 1.11. Gezegensel değirmen, Fritsch Pulverisette-6 16

Şekil 1.12. Disk ve haznelerin hareket yönleri saat ibresi ve tersi yönde oklarla gösterimi 16

Şekil 1.13. Gezegensel değirmende öğütme haznesinin ve bilyelerin hareketi 16

Şekil 1.14. Fritsch Pulverisette değirmende kullanılan hazneler ve bilyeler 17

Şekil 1.15. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli 19

Şekil 1.16. Küresel modelle sematik olarak gerçeklestirilmis darbe geriliminin farklı kademeleri 21

Şekil 1.17. Mekaniksel öğütmede etki modeli. Etkinin sol tarafı - stres alanı formasyonu; sağ tarafı - gevşeme sürecini göstermektedir 22

Şekil 1.8. Lurgi-Mittenberg Prosesinin Akım Seması 23

Şekil 1.19. Activox^{tm} prosesinin akim şeması 24
Şekil 2.1. Liç işleminin akım şeması 27
Şekil 2.2. Yerinde liçin şematik görünümü 31
Şekil 2.3. Yığın liçinin şematik görünümü 32
Şekil 2.4. (a) Dorr ajitatörü, (b) Pachuca tankı, (c) Denver ajitatörü 33
Şekil 2.5. Basınç liçinin şematik gösterimi 34
Şekil 2.6. Bakteri liçi mekanizmasının şematik görünümü 34
Şekil 3.1. Küre şeklindeki bir tanenin çözünme reaksiyonu süresince meydana gelen küçülme 36
Şekil 3.2. Reaksiyon ürünleri arasından difüzyonla bir tanenin çözünmesi 38
Şekil 3.3. Küçülen Çekirdek Modelinin şematik gösterimi 40
Şekil 3.4. Küçülen Partikül Modelinin Şematik gösterimi 42
Şekil 4.1. Sülfür tipi cevherlerden bakır üretimi 47
Şekil 4.2. Oksit tipi cevherlerden bakır üretimi 49
Şekil 4.3. XRD cihazının uzaktan kapalı (a) ve açık (b) fotoğrafları 51
Şekil 4.4. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı 52
Şekil 4.5. Amonyum sülfat (a) ve amonyak (b) derişiminin bakır çözünmesine etkisi 55
Şekil 4.6. Eh-pH diyagramı 56
Şekil 4.7. Sabit amonyak derişiminde, amonyum sülfat derişiminin bakır çözünmesine etkisi 57
Şekil 4.8. Aynı amonyak / amonyum sülfat oranını ile artan derişim değerlerinin bakır çözünmesine etkisi 59
Şekil 4.9. Karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi 60
Şekil 4.10. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi 62
Şekil 4.11. Katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi 64
Şekil 4.12. Hava debisinin bakır çözünmesine etkisi 65
Şekil 4.13. Gezegensel değirmen öğütme süresinin bakır çözünmesine etkisi 67
Şekil 4.14. Gezegensel değirmen dönüş hızının bakır çözünmesine etkisi 68
Şekil 4.15. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının bakır çözünmesine etkisi 70

Şekil 4.16. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının bakır çözünmesine etkisi. 72
Şekil 4.17. 240 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları 73
Şekil 4.18. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi: Kimyasal reaksiyon modeli 75
Şekil 4.19. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi: Difüzyon modeli 75
Şekil 4.20. Arrhenius grafiği 77
Şekil 4.21. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında bakır çözünme hızın belirlenmesi 79
Şekil 4.22. Farklı tamponların bakır çözünmesine etkisi 81
Şekil 4.23. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi 83
Şekil 4.24. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi 84
Şekil 4.25. Karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi 86
Şekil 4.26. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi 87
Şekil 4.27. Katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi 89
Şekil 4.28. Gezegensel değirmen öğütme süresinin bakır çözünmesine etkisi 90
Şekil 4.29. Gezegensel değirmen dönüş hızının bakır çözünmesine etkisi 92
Şekil 4.30. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının bakır çözünmesine etkisi 93
Şekil 4.31. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının bakır çözünmesine etkisi. 95
Şekil 4.32. 45 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları 97
Şekil 4.33. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi: Karma reaksiyon modeli 99
Şekil 4.34. Arrhenius grafiği 100
Şekil 4.35. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında bakır çözünme hızının belirlenmesi 102
Şekil 4.36. 45 dk ve pH 5'de yapılan liç deneyinden elde edilen kekin XRD sonucu 104
Şekil 4.37. $CuFeS_2$ konsantresi ile 30 ve 60 dk. mekanik aktivasyon yapılan numunelerin XRD analizleri 108

Şekil 4.38. Mekanik aktivasyon süresine bağlı $CuFeS_2$ yapısındaki amorflaşma yüzdesi 110
Şekil 4.39. (a) Orijinal, (b) 60 aktive edilmiş $CuFeS_2$ konsantresinin SEM görüntüsü 111
Şekil 5.1. Amonyum karbonat (a) ve amonyak (b) derişiminin çinko çözünmesine etkisi 120
Şekil 5.2. Sabit amonyak derişiminde, amonyum karbonat derişiminin çinko çözünmesine etkisi 122
Şekil 5.3. Sabit amonyum karbonat derişiminde, amonyak derişiminin çinko çözünmesine etkisi 124
Şekil 5.4. Bakır II sülfat miktarlarının çinko çözünmesine etkisi 125
Şekil 5.5. Belirlenen oranlardaki derişimlerin değerlerinin artırılmasıyla çinko çözünme hızına etkisi 127
Şekil 5.6. Karıştırma hızının çinko çözünmesine etkisi 128
Şekil 5.7. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi 130
Şekil 5.8. Katı/sıvı oranının çinko çözünmesine etkisi 131
Şekil 5.9. Hava debisinin çinko çözünmesine etkisi 132
Şekil 5.10. Gezegensel değirmen öğütme süresinin çinko çözünmesine etkisi 134
Şekil 5.11. Gezegensel değirmen dönüş hızının çinko çözünmesine etkisi 136
Şekil 5.12. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının çinko çözünmesine etkisi 137
Şekil 5.13. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının çinko çözünmesine etkisi 139
Şekil 5.14. 240 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları 142
Şekil 5.15. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi: Film difüzyon modeli 144
Şekil 5.16. Arrhenius grafiği 145
Şekil 5.17. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında çinko çözünme hızının belirlenmesi 147
Şekil 5.18. Farklı tamponların çinko çözünmesine etkisi 149
Şekil 5.19. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi 151
Şekil 5.20. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi 152

Şekil 5.21. Karıştırma hızının çinko çözünmesine etkisi 154
Şekil 5.22. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi 155
Şekil 5.23. Katı/sıvı oranının çinko çözünmesine etkisi 157
Şekil 5.24. Gezegensel değirmen öğütme süresinin çinko çözünmesine etkisi 158
Şekil 5.25. Gezegensel değirmen dönüş hızının çinko çözünmesine etkisi 160
Şekil 5.26. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının çinko çözünmesine etkisi 161
Şekil 5.27. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının çinko çözünmesine etkisi 163
Şekil 5.28. 45 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları 165
Şekil 5.29. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi: Kimyasal reaksiyon modeli 167
Şekil 5.30. Arrhenius grafiği 168
Şekil 5.31. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında çinko çözünme hızının belirlenmesi 170
Şekil 5.32. ZnS konsantresi ile 30 ve 60 dk mekanik aktivasyon yapılan numunelerin XRD analizleri 173
Şekil 5.33. Mekanik aktivasyon süresine bağlı ZnS yapısındaki amorflaşma yüzdesi 174
Şekil 5.34. (a) Orijinal, (b) 60 aktive edilmiş ZnS konsantresinin SEM görüntüsü 175
Şekil 6.1. Fritsch Pulverisette - 5 marka ve model gezegensel değirmenin açık (a) ve kapalı (b) fotoğrafı 181
Şekil 6.2. Asetik asit derişiminin kurşun çözünmesine etkisi 183
Şekil 6.3. Optimum asetik asit derişiminin belirlenmesi 184
Şekil 6.4. Karıştırma hızının kurşun çözünmesine etkisi 186
Şekil 6.5. Sıcaklığın kurşun çözünmesine etkisi 188
Şekil 6.6. Katı/sıvı oranının kurşun çözünmesine etkisi 189
Şekil 6.7. Hava debisinin kurşun çözünmesine etkisi 190
Şekil 6.8. Gezegensel değirmen öğütme süresinin kurşun çözünmesine etkisi 192
Şekil 6.9. Gezegensel değirmen dönüş hızının kurşun çözünmesine etkisi 194

Şekil 6.10. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının kurşun çözünmesine etkisi 195
Şekil 6.11. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının kurşun çözünmesine etkisi 197
Şekil 6.12. 60 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları 201
Şekil 6.13. Sıcaklığın kurşun çözünmesine etkisi: Karma reaksiyon modeli 202
Şekil 6.14. Arrhenius grafiği 203
Şekil 6.15. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında kurşun çözünme hızının belirlenmesi 205
Şekil 6.16. PbS konsantresi ile 30 ve 60 dk. mekanik aktivasyon yapılan numunelerin XRD analizleri 208
Şekil 6.17. Mekanik aktivasyon süresine bağlı PbS yapısındaki amorflaşma yüzdesi 209
Şekil 6.18. (a) Orijinal, (b) 60 aktive edilmiş PbS konsantresinin SEM görüntüsü 210
Şekil 7.1. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi 216
Şekil 7.2. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi 218
Şekil 7.3. Karıştırma hızının demir çözünmesine etkisi 220
Şekil 7.4. Sıcaklığın demir çözünmesine etkisi 221
Şekil 7.5. Katı/sıvı oranının demir çözünmesine etkisi 223
Şekil 7.6. Gezegensel değirmen öğütme süresinin demir çözünmesine etkisi 224
Şekil 7.7. Gezegensel değirmen dönüş hızının demir çözünmesine etkisi 226
Şekil 7.8. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının demir çözünmesine etkisi 227
Şekil 7.9. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının demir çözünmesine etkisi 229
Şekil 7.10. 60 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları 231
Şekil 7.11. Sıcaklığın demir çözünmesine etkisi: Kimyasal reaksiyon modeli 233
Şekil 7.12. Arrhenius grafiği 234

Şekil 7.13. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında demir çözünme hızının belirlenmesi 237
Şekil 7.14. FeS_2 konsantresi ile 30 ve 60 dk. mekanik aktivasyon yapılan numunelerin XRD analizleri 239
Şekil 7.15. Mekanik aktivasyon süresine bağlı FeS_2 yapısındaki amorflaşma yüzdesi 240
Şekil 7.16. (a) Orijinal, (b) 60 aktive edilmiş FeS_2 konsantresinin SEM görüntüsü 241

1. GİRİŞ

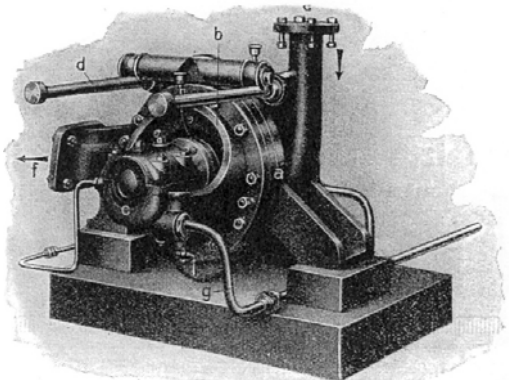
Kimyasal tepkimelerin mekanik yollar ile başlatılabileceği yeni bir gerçek değildir. İlk çağlarda, insanların dalları birbirlerine sürterek ateş çıkarmaya çalışmalarıyla başlamıştır. Buda çok erken zamanda mekanokimyanın tarihinin aranması için sebep olmuştur (Boldyrev, 1986).

Mekaniksel öğütme ilk olarak 1960'lı yılların sonlarında International Nickel Company (INCO) şirketinde çalışan Benjamin ve çalışma arkadaşları tarafından ileri teknoloji alanında, özellikle uzay sanayinin malzeme ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla geliştirilmiş yeni üretim tekniklerinden biridir (Benjamin, 1970; Suryanarayana, 2001). Daha sonraki çalışmalar ticari olarak uygulama sahasına sahip olan Fe, Ni, Al esaslı alaşımlar üzerine yoğunlaşmıştır. Takip eden yıllarda, mekaniksel öğütme yöntemiyle oksitleyerek sertleştirme ODS (Oxide Dispersion Strengthening), alaşımlar (Benjamin ve Bomford, 1977; Hendrich, 1988), amorf malzemeler (Koch ve ark., 1983; Koboyashi ve ark., 1993) ve intermetalik bileşiklerin (Fair ve Wood, 1993) geliştirilmesine yönelik çalışmalar hızla artmıştır.

Mekanik aktivasyon terimi, Smekal adlı bilim adamı tarafından ortaya konmuştur. Mekanik aktivasyon, değirmende kalan bir katı malzemenin reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan yöntem olarak ifade edilmektedir. Yapıda yada kompozisyonda değişim mevcutsa, bu mekanokimyasal prosestir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte, ancak reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir (Tromans ve Meech, 1999; Taşkın ve ark., 2005).

Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın yöntemlerinden biridir. Ostwald adlı bilim adamının tanımlaması günümüzde büyük ölçüde kabul görmektedir. Bu bilim adamı 'Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziko-kimyasal dönüşümleri ile ilgili kimyanın bir dalıdır' diye tanımlamaktadır (Ostwald, 1887 ve 1909).

Mekanokimya, 1920'li yılların başlarında Kolloid değirmenlerin geliştirilmesi ile sanayide kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 1.1). Günümüzde mekanokimya geniş potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, tıbbi ilaç üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir.



Şekil 1.1 Kolloid değirmeni (Ostwald, 1909).

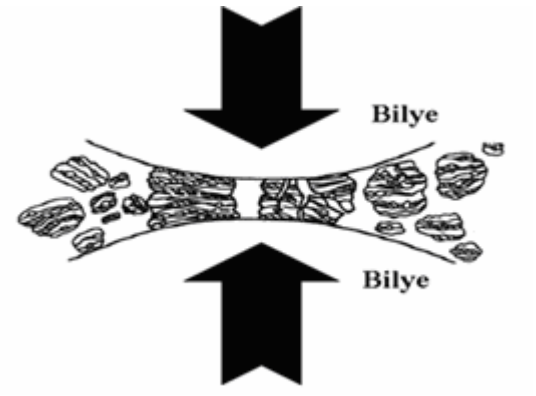
Bu tez kapsamında; bazı metal sükfidlerin mekanokimyasal yöntem ile daha kısa sürede ve az reaktif sarfiyatıyla çözündürülmesi amaçlanmıştır. Ayrıca mekanokimyasal yöntem ile sülfidli minerallerin çözündürülmesi hakkında literatürde çalışma bulunmamaktadır. Tez sonunda elde edilen veriler ile literatürde bulunan boşluk doldurulmuş olacaktır.

1.1. Mekaniksel Öğütme

Mekaniksel öğütme genellikle homojen dağılımlı ısıl veya kimyasal işlemlere başvurmadan gerçekleştirilen, bir katı hal reaksiyonudur. Klasik alaşımlama işlemleri sırasında karşılaşılan ergime problemleri, heterojenlik, işlemler sırasında meydana gelen istenmeyen reaksiyonlar, mekaniksel öğütme ile ortadan kaldırılabilir. Aynı zamanda ekonomik ve uygulama alanının geniş olması büyük avantajlar sağlar. Bunların başında modern ve birbiri ile karışamaz elementlerin karıştırılabilmesi ile alaşım üretilmesi gelir. Bunu başka tekniklerle gerçekleştirmek mümkün değildir. Mekaniksel öğütme sistemi sırasında meydana gelen karışım katı-katı bir karışım olduğu için denge diyagramlarının belirlediği şartların dışına çıkılabilir. Mekaniksel öğütme, minerallerin paslanmaz çelik kazanlarda paslanmaz çelik bilyeler veya tungsten bilyeler ile istenilen sürelerde öğütülerek veya karıştırılarak yapılan bir alaşımlama işlemidir. Oksitlenmeye karşı genellikle argon gazı altında mineraller hazırlanarak makineye yerleştirilir. Bu işleme ilaveten, minerallerin öğütücü hazneye yapışmasını önlemek amacıyla bazı kimyasallar kullanılır. Bu kimyasallar %1–2 oranında olup genellikle stearik asit, toluen, metanol gibi kimyasalları içerir. Bunlara

“işlem kontrol kimyasalları” denir. Bunun dışında pek çok farklı işlem kontrol kimyasalı da kullanılabilir. Üretilecek malzemenin miktarına, boyutuna ve daha birçok parametreye göre üretilmiş değişik amaçlı mekaniksel öğütme cihazları vardır (Fair ve Wood, 1993; Tyong ve Ma, 2000; Bostan, 2003).

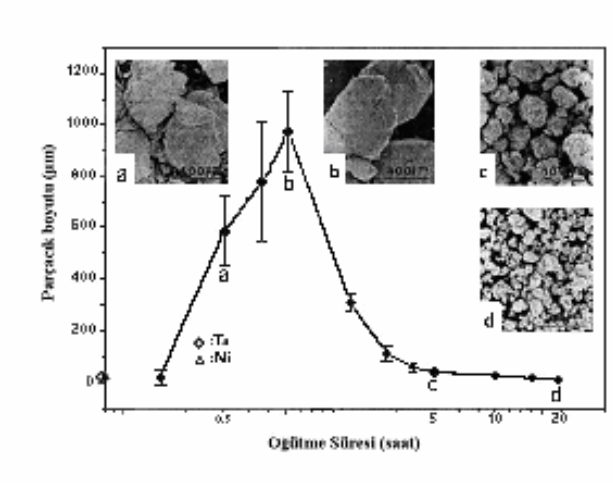
Mekaniksel öğütme işlemi esnasında öğütücü hazne içerisine bilyelerle birlikte konan partiküllerin bir kısmı, iki bilyenin çarpması sırasında bilyeler arasında kalır. Şekil 1.2’de bu durum şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Mekanik öğütme esnasında bilye - partikül - bilye çarpışması (Suryanarayana, 2001).

Tipik olarak her çarpışma esnasında yaklaşık 0.2 mg ağırlığında olan yaklaşık 1000 adet partikül ezilmektedir. Bu çarpışmalar esnasında arada kalan minerale bir miktar darbe enerjisi yüklenir. Yüklenen bu darbe enerjisi sebebiyle partiküller levhalaşır, birbiriyle kaynaklaşır, kırılır ve tekrar kaynaklaşır. Koruyucu atmosfer altında oluşan yeni yüzeyler, partiküllerin birbirleriyle kaynaklaşmasını mümkün kılarak, alaşımlamanın ilk aşamasında partikül boyutunun büyümesine sebep olur. Çünkü öğütmenin başlangıcında mineraller yumuşaktır. Birbirleriyle kaynaklaşma ve büyük partiküller oluşturma eğilimi yüksektir. Partiküllerin boyutu, başlangıçtakinin yaklaşık üç katı kadarına ulaşabilmektedir. Partiküllerin kimyasal kompozisyonunda herhangi bir değişme olmaksızın katmanlı veya tabakalaşmış bir yapı meydana gelir. Devam eden deformasyonla birlikte katmanların ayrılmasıyla partiküller tekrar kırılmaya devam eder. Öğütücü bilyelerin devam eden darbe etkisiyle partiküllerin boyutu azalmaya devam edebilir. Bir süre sonra partiküllerin yapısı kararlı ve başlangıç kompozisyonu açısından homojen hale dönüşür. Fakat partikül boyutu aynı

kalmaya devam eder. Sonuç olarak, partikül içindeki katmanlar arası mesafe azalırken, aynı zamanda sayısı da artar. Bununla beraber, geleneksel bilyeli öğütücülerde mineral boyutunun azaltılmasına harcanan enerji toplam enerjinin %0,1' i kadarken, yüksek enerjili öğütme işlemlerinde %1' den azdır. Geriye kalan enerjinin çoğu ısı olarak açığa çıkar. Belli bir süre öğütmenin ardından, kaynaklaşma hızı ve kırılma hızı arasında bir dengeye varıldığında kararlı hal dengesine ulaşılmıştır. Çok küçük partiküller çok büyük partiküller ile kaynaşarak ortalama bir boyuta ulaşırlar (Şekil 1.3). Bu aşamada her bir partikül başlangıç kompozisyonlarına sahip olup tüm başlangıç bileşenlerini içermektedirler (Suryanarayana, 2001; Evin 2003).



Şekil 1.3. Mekaniksel öğütme işlemi esnasında partikül boyutu değişimi (Suryanarayana, 2001).

1.2. Mekaniksel Öğütmeyle Minerallerin Artan Çözünmesi

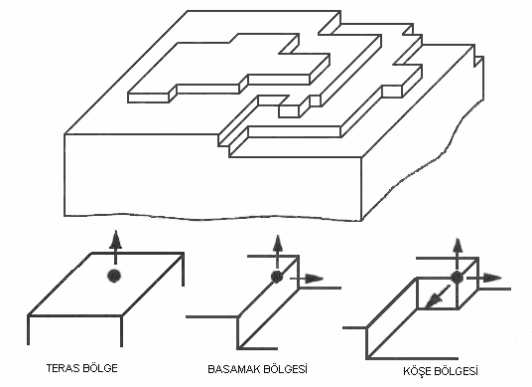
İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına (S_A; alan/kütle oranı) ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir. Mekaniksel yolla artan çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri olarak;

a) Yapısal düzensizlik,
b) Mineral partiküllerinin amorflaşması,

c) Tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması,

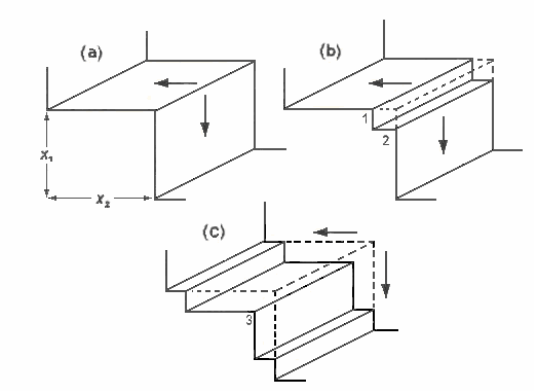
d) Uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu, gösterilmiştir (Ozawa, 2000;, Galwey, 2004).

Kristal yüzeyleri atomik olarak pürüzsüz değildir. Çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 1.4'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 1.4'den görüldüğü gibi mineralin yüzey yapısında atomik olarak düz bölgeler kristalin teraslar, ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Şekil 1.4'de gösterilen oklar ise çözünme yönlerini göstermektedir. Özellikle basamakların yüksekliği, tek atom boyutundan çok atom boyutuna kadar değişebilir.



Şekil 1.4. Mineral yüzeylerinin teras-basamak-köşe yapısının şematik gösterimi (Ozawa, 2000).

Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde, Şekil 1.5'de gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasında üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini de artırmaktadır.

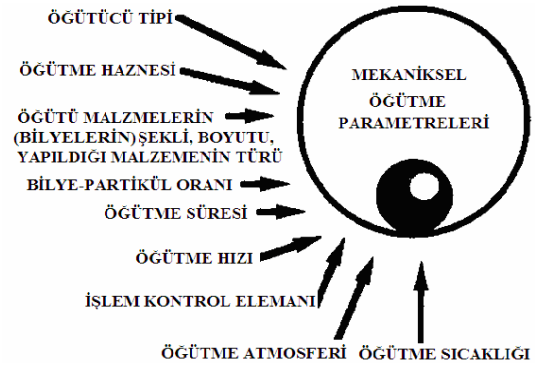


Şekil 1.5. Basamak uçlarında gerçeklesen çözünme (a) çözünme olan uç bölge, (b) basamak sayısının artması, (c) basamak artmasının devamı ve yeni basamak uçlarının oluşumu (Galwey, 2004).

Yüzeyin mikro yapısı, mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Düz yüzeylere (teras bölgelere) nazaran basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun da, partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümlere neden olduğu ifade edilmiştir (Ozawa, 2000;, Galwey, 2004).

1.3. Mekaniksel Öğütme Parametreleri

Mekaniksel öğütme, karmaşık bir işlemdir ve bu yüzden elde edilmek istenen ürünün faz yapısını ve/veya mikro yapısını elde etmek için bazı parametrelerin en uygun şekilde ayarlanması ve kontrol altında tutulması gerekmektedir. Şekil 1.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Mekaniksel öğütme işleminde üretilen alaşımın yapısını ve özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerin şematik olarak gösterimi (Campbell ve Kaczmarek 1996).

Tüm bu parametrelerin hepsi birbirinden tamamen bağımsız değildir. Örneğin; uygun bir öğütme süresi, öğütücü tipine, öğütücü bilyelerin boyutuna, öğütme sıcaklığına, bilye-partikül oranına vb. bağlıdır (Baláž, 2008).

1.3.1. Öğütücü tipi

Mekaniksel öğütme işlemi için çok sayıda değişik öğütücü tipleri vardır. Bu öğütücülerin kapasiteleri, öğütme hızları ve işlem kontrol kabiliyetleri; numunenin safsızlığını en aza indirme ölçüsü ve öğütme sıcaklığıyla değişen farklılıkları vardır. Metal türüne, miktarına ve istenen en son bileşimine bağlı olarak uygun bir öğütücü seçilebilir (Baláž, 2008).

1.3.2. Öğütme haznesi

Mekaniksel öğütme işleminde kullanılacak olan haznenin yapıldığı malzeme önemlidir. Çünkü öğütücü bilyelerin haznenin iç duvarlarına çarpmasıyla buradan kopan malzeme metal tozun içerisine karışabilir. Bu da tozun safsızlığını değiştirir ve üretilecek alaşımın kimyasal bileşimini değiştirebilir. Öğütme haznesi malzemesi için genellikle sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, akik ve korindon kullanılmaktadır (Çizelge 1.1). Öğütme haznesinin seçimi, üretilecek olan alaşımın türüne göre değişebilir (Baláž, 2008).

Çizelge 1.1. Mekaniksel öğütmede kullanılan öğütme hazneleri (Fritsch, 2009).

Malzeme	Kompozisyon	Yoğunluk (g/cm^3)	Aşınma Direnci
Akik	SiO_2	2,65	İyi
Korindon	Al_2O_3	> 3,8	Yeterli iyi
Zirkonyum Oksit	ZrO_2	5,7	Çok iyi
Paslanmaz Çelik	Fe, Cr, Ni	7,8	Yeterli iyi
Sertleştirilmiş Çelik	Fe, Cr	7,9	İyi
Tungsten Karbür	WC, Co	14,7-14,9	Çok iyi

1.3.3. Öğütme hızı

Mekaniksel öğütme işleminde öğütücü hazneler ne kadar hızlı hareket ederse, metal parçacıklara aktarılan enerji o kadar fazla olur. Ancak, öğütücünün tipine bağlı olarak uygulanabilecek maksimum hız için belirli sınırlamalar vardır. Örneğin, geleneksel bilyeli öğütücülerde artan dönme hızına bağlı olarak bilyelerin hareket hızları da artacaktır. Kritik bir hız değerinin üzerinde, bilyeler haznenin iç duvarlarında hareket ederler. Böylece, bilyeler haznenin tabanına düşmezler. Dolaysıyla hız, bu kritik değerin hemen altında olmalıdır (Koch, 1989) ki bilyeler, maksimum yükseklikten düşerek maksimum çarpışma enerjisi oluşturabilsin. Maksimum hız değeri için bir diğer sınırlama da, yüksek hızlarda haznenin sıcaklığı yüksek değerlere ulaşabilir. Bazı durumlarda, örneğin metal tozlardaki homojenleştirmeyi arttırması ve alaşımlanma işlemini hızlandırması açısından bir avantaj olabilir. Fakat bazı durumlarda da sıcaklıktaki bu artış, dönüşüm işlemini hızlandırır ve aşırı doymuş katı çözeltilerin veya öğütme sırasında oluşan yarı-kararlı fazların ayrışmasına neden olabilir (Kaloshkin ve ark., 1997). Ayrıca meydana gelen yüksek sıcaklık, tozları kirletebilir ve öğütücü hazne yüzeyine yapışmasını sağlayabilir. Kuhrt ve arkadaşları tarafından 1993 yılında nanokristal yapının oluşumu sırasında ortalama kristal boyutunun yeniden kristallenmeden dolayı arttığı rapor edilmiştir. Farklı öğütücü tiplerinde meydana gelen sıcaklıklar birbirlerinden farklıdır.

1.3.4. Öğütme süresi

Mekaniksel öğütme işleminde en önemli parametre öğütme süresidir. Metal parçacıklarındaki kırılma ve kaynaklaşma kararlı hale gelene kadar öğütme süresi çok dikkatli seçilmelidir. Bu doğrultuda, uygun olan öğütme süresi; kullanılan öğütücü tipine, öğütme hızına, bilye- partikül oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır. Yukarıdaki parametrelerin her bir kombinasyonu için ve her bir partikül sistemine özgü olarak, öğütme süresine karar verilmelidir. Fakat metal parçacıklar istenenden daha uzun sürelerde öğütülürse, bazı istenmeyen faz biçimlerinin oluşacağı ve

partiküllerdeki safsızlık seviyesinin artacağı bilinmelidir (Suryanarayana, 1995). Bu yüzden partiküller sadece belirlenen sürelere kadar öğütülmelidir.

1.3.5. Öğütücü malzeme

En çok kullanılan öğütücü bilyelerin yapı malzemesi; sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, akik ve korindondur. Bilyelerin yoğunluğu, tozların üzerinde yeterli çarpma gücü oluşturabilmesi için yeterince yüksek olmalıdır. Metal parçacıkların fazla kirlenmesini önlemek amacıyla öğütme haznesi ile öğütme elemanının (bilye) aynı malzemelerden yapılmış olması gerekir. Öğütme elemanının boyutunun da öğütme verimi üzerinde etkisi vardır. Genellikle öğütme elemanının boyutunun büyük ve yoğunluğunun yüksek olması istenir. Çünkü bilyelerin artan ağırlığı parçacıklara daha fazla vurma enerjisi aktarır (Suryanarayana, 2001). Fakat aşırı büyük bilyeler partikül boyutunun küçülmesini engelleyebilir. Bilyelerin seçiminde ve kullanımında, yüzey kaplama, farklı boyutlarda bilyeler kullanma gibi çok farklı yollar izlenir.

1.3.6. Bilye-partikül oranı

Bilye-partikül oranı, bilye ağırlığının metal partikül ağırlığına olan oranıdır. Bu oran, bir çok araştırmacı tarafından 1:1 (Benjamin, 1990) gibi küçük bir değerden, 220:1 (Varga ve Beke, 1996) gibi yüksek bir değere kadar kullanılmıştır. Genellikle, SPEX öğütücü gibi küçük kapasiteli bir öğütücüde bilye-partikül oranı 10:1 dir. Fakat öğütme atritör gibi büyük kapasiteli bir öğütücüde yapıldığında 50:1 veya 100:1 gibi yüksek bilye- partikül oranı kullanılabilir.

Bilye-partikül oranı, üretilmek istenen alaşımdaki gerekli fazı elde etmek için gereken süre üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Bilye-partikül oranı ne kadar yüksek olursa istenen alaşımı elde etmek için gereken sürede o kadar kısa olur (Forrester ve Schaffer, 1995). Örneğin SPEX öğütücüde Ti-%3Al kompozisyonlu bir amorf faz, bilye-partikül oranı 10:1 olduğunda 7 saat, 50:1 olduğunda 2 saat ve 100:1 olduğunda 1 saat öğütme sonucunda elde edilebilmektedir (Suryanarayana ve ark., 1992).

Yüksek bilye-partikül oranında bilyelerin ağırlık oranı artacağından birim zamandaki çarpışmalarının sayısı da artar ve böylece metal partikül parçacıklarına daha fazla enerji aktarılır ve alaşımlanma işlemi daha hızlı gerçekleşir. Ayrıca yüksek enerji sebebiyle daha fazla ısı açığa çıkacağından istenen alaşımın yapısı da değişebilir. Eğer sistemde önemli bir sıcaklık artışı varsa oluşan amorf faz kristallenebilir. Örneğin, Cu-In-Ga-Se partikül sisteminin mekaniksel öğütülmesinde düşük bilye-partikül oranı kullanıldığında yarı kararlı kübik bir faz oluşurken yüksek bilye-partikül oranında kararlı tetragonal yapılı faz oluşur (Suryanarayana ve ark., 1999).

1.3.7. Öğütme haznesinin doluluk oranı

Bilyeler tarafından metal parçacıklara etkiyen çarpma kuvvetinin oluşması için hazne içerisinde yeterli bir boşluğa ihtiyaç vardır. Bu yüzden öğütme haznesinin partikül ve bilyelerle doldurulma miktarı önemlidir. Eğer bilye ve partikül miktarı ne kadar küçükse üretilen alaşım miktarı da az olacaktır. Eğer bilye ve partikül miktarı çok fazla ise bu seferde üretim hızı çok yavaşlar. Bilyelerin hazne içerisinde dolaşması için yeterli alan olmayacaktır ve bu yüzdende tozlara etkiyen çarpma kuvveti düşük olacaktır. Bu nedenle, genelde haznenin %50'si boş bırakılır (Suryanarayana, 2001).

1.3.8. Öğütme atmosferi

Mekaniksel öğütme işleminde öğütme süresince kullanılan atmosferin en önemli etkisi, alaşım üretmede kullanılan elemental tozların kirlenmemesi veya oksitlenmemesi üzerinedir. Bu yüzden öğütme haznesinin; ya havası boşaltılarak vakumlu ortam sağlanmalı ya da argon, helyum gibi başka maddelerle etkileşmeyen (reaksiyona girmeyen) inert bir gazla kontrol altında tutulmalıdır. Yüksek saflıktaki argon veya helyum, elemental tozların kirlenmesini ve oksitlenmesini engellemek için kullanılan en yaygın atmosfer ortamıdır. Azot atmosferi kullanılarak tozlardaki oksidasyonun önlenmesi ya da en aza indirilebilmesi mümkün olsa da, azda olsa

elemental tozları ile reaksiyona girmesi ve tozların yapısını bozmasından dolayı genellikle kullanılmaz.

Öğütme işleminde kullanılacak olan elemental toz kompozisyonunda reaktif malzemeler varsa, öğütme işlemi başlamadan önce atmosfer kontrollü-kap (glove-box) içerisinde numuneler hazırlanıp öğütücü haznelere yerleştirilmeli ya da öğütme işlemi tamamen havası boşaltılmış atmosfer kontrollü-kaplar içerisinde gerçekleştirilmelidir (Suryanarayana, 2001).

1.3.9. İşlem kontrol elemanları

Mekaniksel öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan en önemli problemlerden biri, alaşımı oluşturacak elemental tozların, işlem sırasında hazneye (hücreye) veya bilyelere yapışmasıdır. Bu problem nedeniyle, öğütme işlemi sona erdikten sonra kullanıma (incelemeye) hazır durumdaki elemental tozların miktarı önemli ölçüde azalmakta ve hatta bazı durumlarda hiç kalmamaktadır. Bu problem, işlem sırasında hazneye elemental tozlarla birlikte "işlem kontrol elemanı" (Process Control Agent, PCA) olarakta adlandırılan bazı kimyasalların eklenmesi ile kısmen de olsa çözülmüştür.

Sağlıklı bir mekaniksel öğütmenin gerçekleşebilmesi için metal parçacıkları arasındaki soğuk kaynama ve kırılmasının bir denge haline gelmiş olması gerekir. Bir işlem kontrol elemanı (Process Control Agent) ise, öğütme işlemi sırasında soğuk kaynak etkisini azaltmak için sisteme ilave edilir. İşlem kontrol elemanları, yağlayıcı olarak da bilinir. Bunlar; katı, sıvı ve gaz şeklinde olabilir.

İşlem kontrol elemanları öğütme işlemi esnasında toz parçacıkların yüzeyine tutunarak parçacıkla arasındaki soğuk kaynamayı en aza indirir ve tozların bir araya gelerek topaklaşmasını önlerler. Metal parçacıkların yüzeyinde emilen bu kimyasallar katı malzemenin yüzey gerilimini düşürerek kaynaklanmayı önler (Koch, 1989).

İşlem kontrol elemanlarının en önemlileri; stearik asit, hekzan, metanol ve etanoldür. Bu kimyasal bileşiklerin çoğu öğütme işlemi esnasında çözünerek kullanılan toz ile etkileşir ve bileşik oluşturur. Bu maddeler, toz parçacıkları içine karbon ve oksijen olarak girerek alaşım içerisinde homojen dağılmış olan karbür ve

oksitleri meydana getirir. Bu kimyasal bileşikler alaşım sistemi için çok zararlı değildir. Üstelik bu elemanlar, malzemenin mukavemetini arttırarak yüksek sertliğin oluşmasına yardımcı olabilirler (Lee ve Koch, 1987).

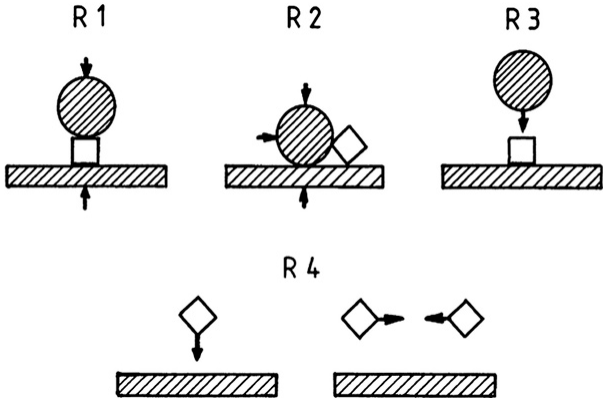
1.3.10. Öğütme sıcaklığı

Öğütme sıcaklığı üretilmek istenen alaşımın mikroyapısını etkileyen diğer önemli bir parametredir. Çünkü sıcaklık değişimi üretilen alaşımda meydana gelen intermetalik, nanoyapı veya amorf fazların oluşumunu etkiler.

Mekaniksel öğütmede metal parçacıkların öğütülmesi esnasında yüksek difüzyon hızıyla beraber ortaya çıkan sıcaklık artışı fazla ise oluşan alaşımın yeniden kristalize olmasına neden olur ve kararlı intermetalik fazlar oluşur. Sıcaklıktaki artış az ise yeniden kristallenme söz konusu olmayacağından amorf veya nanokristal yapıların oluşumu mümkündür. Metal parçacıklarındaki bu sıcaklık artışının başlıca iki sebebi vardır. Bunlardan biri, bilyelerin hareketinden dolayı oluşan kinetik enerji diğeri ise öğütme esnasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlardır. Ayrıca bunlara ek olarak öğütme haznesinin yapıldığı malzemenin de sıcaklık artışına sebep olacağını söylemek mümkündür (Suryanarayana, 2001). Bu sorun cihaz belirli bir süre çalıştırılıp belirli bir süre dinlenmeye bırakılarak azaltılabilmektedir.

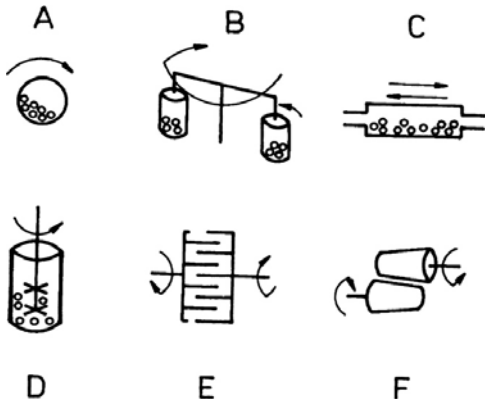
1.4. Mekaniksel Öğütme İçin Kullanılan Ekipmanlar

Mekaniksel öğütmenin çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Öğütmede gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Degirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıstırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpısma (Heinicke, 1984).

Mekaniksel öğütme işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 1.8'de verilmiştir.



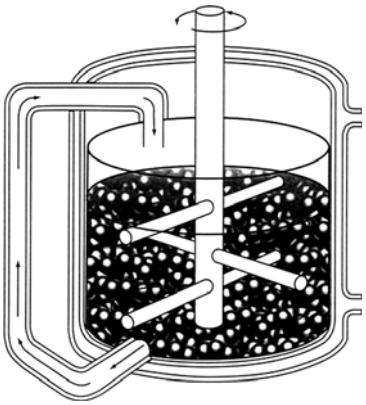
Şekil 1.8. Mekaniksel öğütme için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyalı değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D-Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör), E-Mil değirmeni ve F-Haddeli değirmen (Boldyrev, 1986).

Bunlar; öğütme kapasiteleri, öğütme verimlilikleri ve soğutma- ısıtma gibi ek parçalarıyla birbirlerinden farklılık gösterirler. En çok kullanılan öğütücü çeşitleri şunlardır:

1.4.1. Karıştırmalı bilyeli değirmen

Bu değirmen, içerisine küçük bilyelerle yarısına kadar doldurulan bir hazne (kap, tank) ve kendi ekseni etrafında dönebilen seri bir karıştırıcının bulunduğu bir

cihazdır. Güçlü bir motor sayesinde karıştırıcı kollar döndükçe bilyeler, metal paçacıklara ve öğütme haznesinin iç duvarlarına çarparak öğütme işlemi gerçekleşir. Bu cihazın iç kısmı Şekil 1.9'daki gibidir. Ayrıca, haznede meydana gelen alaşımlanma sırasında oksitlenmeye karşı atmosfer kontrolü sağlanabilir. Aynı zamanda, hazne etrafında dolaşan soğutma sıvısı yardımıyla da işlem sırasında sıcaklığın kontrolü sağlanabilir. Kolların dönme hızı arttıkça öğütme hızı da artar ve metal parçacık boyutlarının küçülmesini sağlar. Karıştırmalı bilyeli değirmende bir kerede çok miktarda (yaklaşık 0,1 kg' dan 40 kg'a kadar) malzeme öğütülebilir. Bu öğütücülerde, bilyenin hızı diğer öğütücülere göre daha düşüktür ve dolayısıyla bilyelerin çarpma enerjisi de düşüktür. Öğütme hazneleri; paslanmaz çelik, alümina, silisyum nitrür, silisyum karbür vb. malzemeden yapılmaktadır. Ticari ve deneysel kullanım amaçlı, farklı tasarım ve türde atritör tipleri piyasada mevcuttur (Benjamin, 1970; Klimpel, 1997).



Şekil 1.9. Karıştırmalı bilyeli değirmenin iç görünümü (Klimpel, 1997).

1.4.2. Mikser değirmen

Mikser değirmeni, ticari ismi SPEX değirmeni olarak Amerika'da geliştirilmiştir (Şekil 1.10). Bir kerede yaklaşık 10-20 gr arasında metal parçacık öğütebilen SPEX öğütücüleri genellikle laboratuar çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu öğütücülerin haznesi, içerisine öğütücü bilyelerle birlikte metal tozları konarak güvenli bir şekilde sisteme yerleştirilir. Cihaz çalıştırıldığında, hazne, dakikada binlerce kez ileri-geri, sağa-sola hareketi yapar. Böylece bilyeler metal parçacılara ve kaba çarparak birbirleriyle reaksiyona girer ve böylece alaşımlanma işlemini

gerçekleştirir. Bilyelerin çarpma gücü çok büyüktür. Bu nedenle bu öğütücüler, yüksek enerji farklılıklarından dolayı dikkat çeker. Bu öğütücülerin yüksek enerjisinden kaynaklanan sıcaklık artışını kontrol edebilmek için yeni tiplerinde basınçlı soğutma sistemi mevcuttur (Koch, 1993).



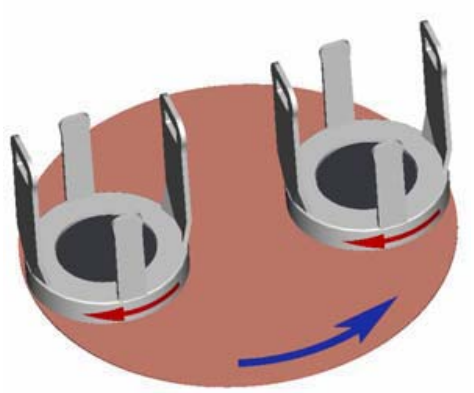
Şekil 1.10. Mikser değirmen (SPEX 8000) (Baláž, 2008).

1.4.3. Gezegensel değirmen

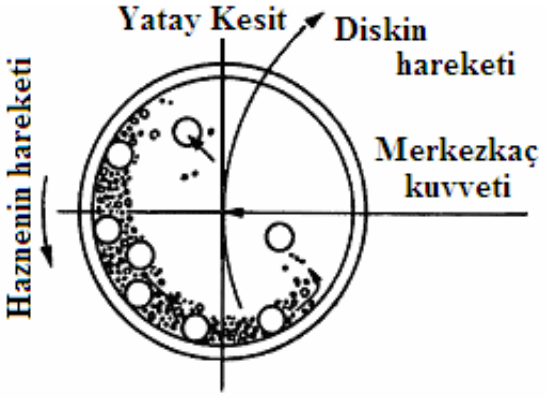
Şekil 1.11' de görülen bir defada birkaç yüz gramlık malzemeyi öğütebilen bu popüler cihazlar, haznelerinin gezegen benzeri hareketinden dolayı "planetery (gezegen)" ismini almışlardır. Kendi ekseni etrafında dönen hazneler aynı zamanda özel bir mekanizma ile dönen bir disk (veya tabla) üzerine yerleştirilmiştir. Cihaz içerisinde, hem dönen taşıyıcı diskin hareketiyle hem de kendi ekseni etrafında dönen haznelerin hareketleriyle oluşan merkezkaç kuvvetleri, bilyelerle metal parçacıkları birbirine çarptırır. Şekil 1.12'de görüldüğü gibi diskin üzerinde bulunan hazneler ve disk, zıt yönlerde döndüğü için merkezkaç kuvvetler, benzer ve zıt yönlerde etkir. Bu durum, bilyeleri, içersinde bulundukları haznenin iç yüzeyinde aşağı doğru hareket ettirerek sürtünme etkisi yapar (Şekil 1.13). Sürtünme etkisi, metal parçacıların ve bilyelerin hazne içerisinde serbestçe dolaşması ve haznenin iç yüzeylerine çarpmasıyla devam eder. Bu öğütücüler, Almanya'da Fritsch GmbH tarafından üretilmektedir. Şekil 1.14'de görülen öğütme haznesi ve bilyeleri; paslanmaz çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit vb. malzemelerden yapılmaktadır (Suryanarayna, 2001; Golosov, 1971; Molčanov ve ark., 1988).



Şekil 1.11. Gezegensel değirmen, Fritsch Pulverisette-6 (Fritsch, 2009).



Şekil 1.12. Disk ve haznelerin hareket yönleri saat ibresi ve tersi yönde oklarla gösterimi (Fritsch, 2009).



Şekil 1.13. Gezegensel değirmende öğütme haznesinin ve bilyelerin hareketi (Suryanarayana, 2001).



Şekil 1.14. Fritsch Pulverisette değirmende kullanılan hazneler ve bilyeler (Fritsch, 2009).

1.5. Mekaniksel Öğütme Tekniğinin Avantajları

Uzay sanayi için geliştirilmiş mekaniksel öğütme ile üretilmiş alaşımlar yüksek sıcaklık ortamlarında olağanüstü dayanım gösterirler. Mekaniksel öğütme tekniği, üretim ve ticari anlamda çeşitli avantajlar sunmaktadır. Bu avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Bloor ve ark., 1999; Suryanarayana, 2001; Evin, 2003).

• Mekaniksel öğütme temelde katı malzemelerin bilyeli bir öğütücüde asal bir ortamda işlendiği bir toz metalürjisi tekniğidir. Öğütme işlemi, bir katı-hal difüzyon işlemi olmasından dolayı sıvı halde bulunmayan karışımlardan yapılabilirler. Yani alaşımı oluşturacak elementlerin eritilmesine gerek duyulmaz.

• Bu teknikle "oksitlenme ile sertleştirme" (Oxide Dispersion Strengthening, ODS) malzemeleri olarak bilinen ve türbin paletlerini üretmek için geliştirilen malzemeler üretilebilmektedir.

• Mekaniksel öğütme metodu, gelişmiş malzemelerin tasarlanmasını sağlayan birkaç yeni teknikten biridir.

• Mekaniksel öğütme metoduyla, diğer tekniklerle üretilmesi zor ve/veya olanaksız olan alaşımlar üretilmektedir.

• Oldukça farklı erime sıcaklıklarına sahip elementler ile intermetalik fazlar oluşturulabilmektedir.

• Nanokristal malzemelerin üretilmesinde elverişli bir tekniktir.

• İstenilen reaksiyonları oluşturması ve hızlandırmasında kullanılabilmektedir.

• Mekaniksel öğütmenin dayanım için en önemli rolü, sistem içerisinde homojen olarak dağılmış oksit parçacıkları meydana getirmesidir.

• Mekaniksel öğütme metodu ile elde edilen parçacıkların yapısı tamamen homojen olarak elde edilebilir.

• Diğer üretim metotlarının aksine termodinamik olarak alaşım oluşturmada herhangi bir kompozisyon sınırlaması yoktur. Böylece, çok geniş ve bilinenin dışında kombinasyonlarda malzeme üretmek mümkündür.

• Bir kerede oldukça fazla miktarda ince öğütülüş malzeme ve alaşım üretmek mümkündür.

• Presleme ve sinterleme işlemleriyle %100' e yakın yoğunlukta malzeme üretimi yapılabilmektedir.

• Fabrikasyonunun kolay olmasını sağlamaktadır.

• Malzemelerin ve alaşımların üretim maliyetlerini azaltarak doğrudan üretilmesini sağlar.

• Performans/birim fiyat dikkate alındığında ucuz malzeme üretimini mümkün kılmaktadır.

1.6. Mekanokimyanın Teorileri ve Modelleri

1.6.1. Kızgın-nokta teorisi

Mekanokimyada, kimyasal tepkimelerin mekanik yollarla başlatılmasının sebeplerinin açıklanması Bowden, Tobar ve Yoffe tarafından geliştirilmiştir. Onlar, mekanik olarak başlatılan kimyasal tepkimelerin önemli nedeninin sürtünmeden kaynaklandığını bulmuşlardır. Tanelerin değirmen içerisinde birbirleri ile ve bilyeler ile sürtünmesiyle $1\mu m^2$'sinde 10^{-4}-10^{-3} saniyede 1000 K bölgesel sıcaklığa ulaştıklarını saptamışlardır (Bowden ve Yoffe, 1952 ve 1958; Bowden ve Tobar, 1958). Sürtünmenin etkisi ile tane yüzeyinde oluşan bu bölgesel sıcaklıklar, tanelerin çatlaklı ve yapısal düzensizliğe sahip olan bölgelerinde daha yoğun olarak gözlenmiştir (Weichert ve Schönert, 1974). Yapısal düzensizliğin olduğu bölgelerdeki sıcaklık artışları, oluşan kimyasal tepkimelere ve tanelerin kristal yapısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Weichert'in cam, kuvars ve şeker üzerinde yapmış olduğu deneylerden elde ettiği sonuçlar Çizelge 1.2'de gösterilmiştir.

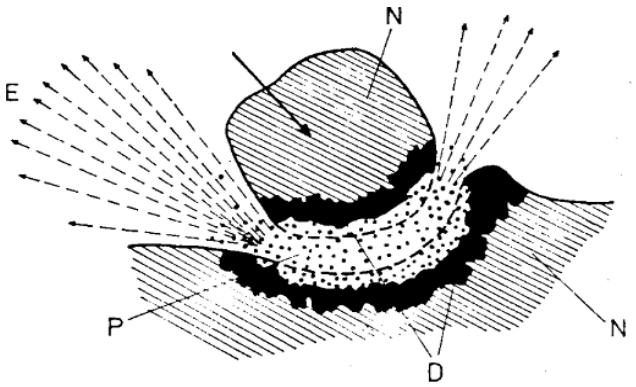
Çizelge 1.2. Çatlaklı bölgelerde oluşan maksimum sıcaklıklar (Weichert, 1976).

Mineral	Cam	Kuvars	Şeker
Sıcaklık (K)	3200	4700	2500

1.6.2. Magma-plazma modeli

Mekanokimyada ilk model Thissen adlı araştırmacı tarafından atmışlı yıllarda magma-plazma modeli olarak ortaya konmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların emisyonuyla karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 1.15). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000 K'nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur (Thiessen ve ark., 1967; Thiessen 1979; Thiessen ve Sieber, 1979a ve 1979b; Baláž, 2000a).

E : Exo-elektron
N : Normal yapı
D : Deformasyona uğramış yüzey
P : Plazma



Şekil 1.15. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli (Thiessen ve ark., 1967).

Butyagin (1984) ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir. Bunlar; yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilitedir. Gerçek koşullar altında, bu üç faktör bir katının reaktifliğine eş zamanlı

olarak etki etmektedir (Butyagin, 1984; Baláž, 2000a). Mekanik aktivasyonda, mekanik kuvvetlerin etkisi kesildikten sonra katı yüzeyinde çok az değişimler olduğu tanımlansa da, yinede yapısal gevşeme çok önemli rol oynamaktadır (Lyakhov, 1993).

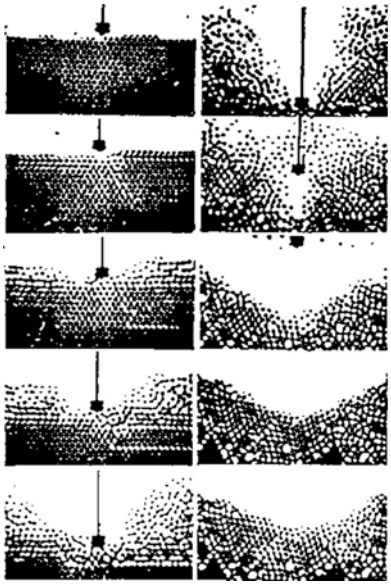
Mekanik aktivasyon sayesinde çok sayıda tahrik prosesi gerçekleşir ve bunlar farklı gevşeme (rahatlama, dinlenme) zamanıyla Çizelge 1.3 karakterize edilmiştir.

Çizelge 1.3. Mekaniksel aktive edilmiş katılarda tahrik proseslerinin gevşeme süreleri (Heinicke, 1981).

Tahrik Prosesleri	Gevseme Süresi
Darbe prosesi	$>10^{-6}$ sn
Triboplazma (sürtünmeyle plazma)	$<10^{-7}$ sn
Gazlı deşarj	$\sim10^{-7}$ sn
"Sıcak spotlar"	10^{-3}-10^{-4} sn
Elektrostatik şarj	10^{2}-10^{5} sn
Exo-elektronların emisyonu (yayılması)	10^{-6}-10^{5} sn
Triboluminescence (sürtünme parlaması)	10^{-7}-10^{3} sn
Latis hataları	10^{-7}-10^{6} sn
Dislokasyon hareketi	10^{5} cm/sn
Latis vibrasyonu	10^{-9}-10^{-10} sn
Kırılma oluşumu	10-10^{3} cm/sn
Taze yüzey	1-10^{2} sn ($1.3x10^{-4}$ Pa'da)
Metastabil hallerin yasam süresi	$<10^{-6}$ sn (10^{5} Pa'da)

1.6.3. Küresel model

Thiessen, 1983 yılında Berlin'de yapılan ilk mekanokimyasal kongresinde darbe geriliminin farklı kademelerini göstererek küresel modeli ortaya koymuştur (Şekil 1.16). Bu basitleştirilmiş modelle, darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla oluştuğunu göstermiştir. Bu durum, çok kısa sürelerle ve çok kısa aralıklarla sınırlandırılmış olup triboplazma olarak tanımlandırılmıştır (Thiessen, 1967).



Şekil 1.16. Küresel modelle sematik olarak gerçeklestirilmis darbe geriliminin farklı kademeleri (Thiessen, 1967).

1.6.4. Dislokasyon teorisi

Gutman, mekanik etki ile katı madde yüzeyinde dislokasyonların meydana gelmesinin, katı madde yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonların oluşum hızını arttırdığını iddia etmektedir. Katı maddelerdeki dislokasyon hareketi, dislokasyon ile katı yüzeyindeki diğer dislokasyonlarla, çatlaklarla, mineral yüzeyinin amorflaşmasıyla ve ara yüzeyler arasındaki etkileşmelerle oluşmaktadır (Gutman, 1974).

1.6.5. Aktif merkezli kısa-yaşam teorisi

Teorinin özü, mekanik hareket sonucunda ortaya çıkan yeni yüzeylerin termal uyarımının 10^{-11}-10^{-9} sn dengelendiği fikrine dayandırılmıştır. Kimyasal bağların yeniden oluşumu, elektriksel yüzey ferahlığı oluşumu ve daha fazla gevşeme süresinin ilerlemesi 10^{-7}-10^{-4} sn aralığında stabilizasyona ulaşması için yeterlidir. Kısa zaman merkezli olan gecikmeler fazla enerjinin gevşemesi ile ilişkilendirilmiştir. Bu gevşemeler kimyasal bağların yeniden oluşumu ile alakalandırılmıştır. Bu durum ekzotermik sürecin sonucunda ortaya çıkmaktadır (Butyagin, 1973).

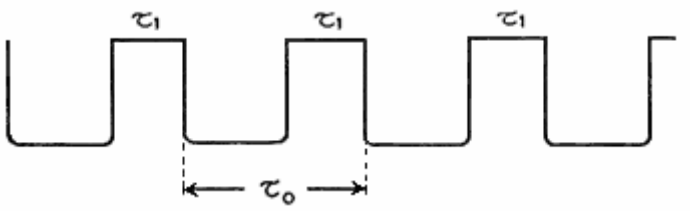
1.6.6. Kinetik model

Kinetik modelde, partiküllerin değirmende mekaniksel öğütülmesi sırasında iki sınır olayı incelenmiştir. Bilyelerin sebep olduğu darbe hareketi ve hareketin sebep olduğu bölgesel karakteristik etkiler mekanokimyanın kinetik modelini oluşturmuştur. Bu modelde iki sınır olayını ayırt edebiliriz. Bağ oluşumu ve eksitasyon (uyarım) süreci (ör. termal bozunma) yada bunu takip eden aşamalar (ör. ortaya çıkan dönüşüm) (Boldyrev, 1972).

1.6.7. Etki modeli

Bu modelde, mekaniksel öğütme esnasında bilyeler ile partiküller değirmen haznesinde temas halindeyken bilyelerin yapmış olduğu etki temel alınmıştır. Burada mekaniksel öğütmenin toplam zamanı dikkate alınmaksızın bilyelerin partiküllere etki süresiyle artan sıcaklık ile ilişkilendirilmiştir. Değirmende meydana gelen tepkimelerin, bilyeler ile partiküllerin teması sırasında ortaya çıkan sıcaklığa uyduğu ve çarpışmadan sonra takip eden gevşeme sürecinin düzenli aralıklarla meydana geldiği saptanmıştır (Boldyrev, 1972; 1986).

Değirmende meydana gelen darbelerin şematik gösterimi Şekil 1.17'de verilmiştir. Her vuruş kendi bölgesinde stres alanı meydana getirirken, gevşeme süreci ile fiziksel ve fiziko-kimyasal sonuçların oluşumunu sağlamaktadır (Boldyrev, 1986).



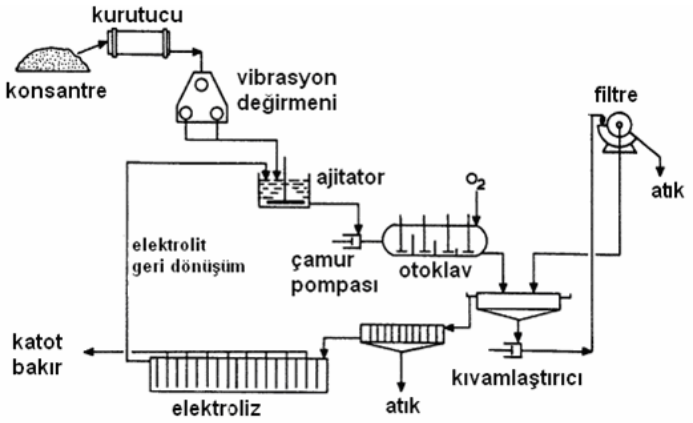
Şekil 1.17. Mekaniksel öğütmede etki modeli. Etkinin sol tarafı - stres alanı formasyonu; sağ tarafı - gevşeme sürecini göstermektedir (Boldyrev, 1986).

1.7. Hidrometalurjide Mekanik Aktivasyon

Reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi, çözünürlük miktar ve hızının artırılması, suda kolay çözünebilen maddelerin oluşturulması, daha basit ve daha ekonomik reaktör gerekliliği ve daha kısa reaksiyon süreleri, mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Birçok avantaj sunan mekanik aktivasyonun endüstriyel alandaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır (Tkáčová, 1989; Baláž, 2000a).

1.7.1. Lurgi-mitterberg prosesi

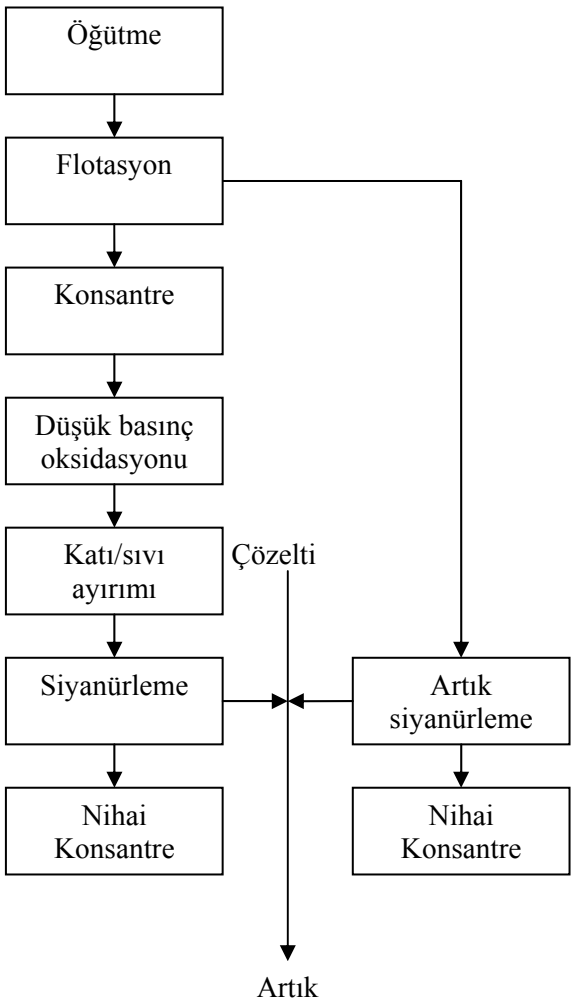
Kalkopirit ($CuFeS_2$) konsantresinin liç işlemi, endüstriyel skalada "Lurgi-Mitterberg" prosesinde test edilmiştir (Şekil 1.18). Kalkopirit, liç reaktiflerine karsı oldukça refrakterik özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık % 20'ler seviyesindedir. Bu proseste bakırın liç edilebilirliği, titreşimli bir değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantresinden bu yöntemle % 96 civarında bir verimle bakır kazanımı sağlanmıştır. 70 li yıllarda kullanımda olan bu prosesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir (Biangardi ve Pietsch, 1975; Baláž, 2000a; Baláž, 2003).



Şekil 1.8. Lurgi-Mittenberg Prosesinin Akım Seması (Biangardi ve Pietsch, 1975).

1.7.2. Activox^{tm} prosesi

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme sırasında basınçlı oksidasyon, olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademe de gerçekleşir. İlk kademeden gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer. (Corrans ve Angove, 1991; Baláž, 2000a,b).



Şekil 1.19. Activox^{tm} prosesinin akım şeması (Corrans ve Angove, 1991).

1.7.3. Irigetmet prosesi

Altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürle liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine yoğun çalışmalar, eski Sovyetler Birliği'nde Irigetmet prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresinin azaldığı bulunmuştur. Öğütme işlemi önemlidir. Çünkü artan sürede NaCN tüketimi de artmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı % 11 civarında artmış, siyanürleştirme prosesi kısalmış, NaCN tüketiminde ise artma gözlenmemiştir (Baláž, 2000a; Baláž, 2003).

1.7.4. Sunshine prosesi

1984 yılında Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket, antimuan, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemlerle kazanılmasına yönelik yeni bir yaklaşım ortaya koymuşlardır. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidratın alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir (Baláž, 2000a; Baláž, 2003).

1.7.5. Metprotech prosesi

Birçok altın cevheri, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proseste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanım maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. Metprotech prosesinin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda'da hizmete girmiştir (Baláž, 2000a; Baláž, 2003).

2. LİÇ

Cevher içerisinde bulunan ve kazanılması istenilen değerli metal veya metalleri uygun bir çözelti içerisinde istenilen metalin seçimli olarak çözündürülmesi ve bu metalin çözeltiden seçimli olarak kazanılması işlemine liç adı verilmektedir.

Liç işlemi; cevher hazırlama, liç, çözelti temizleme, çöktürme ve çözeltiden kazanma olmak üzere dört ana başlık altında gerçekleştirilmektedir (Canbazoğlu, 2001).

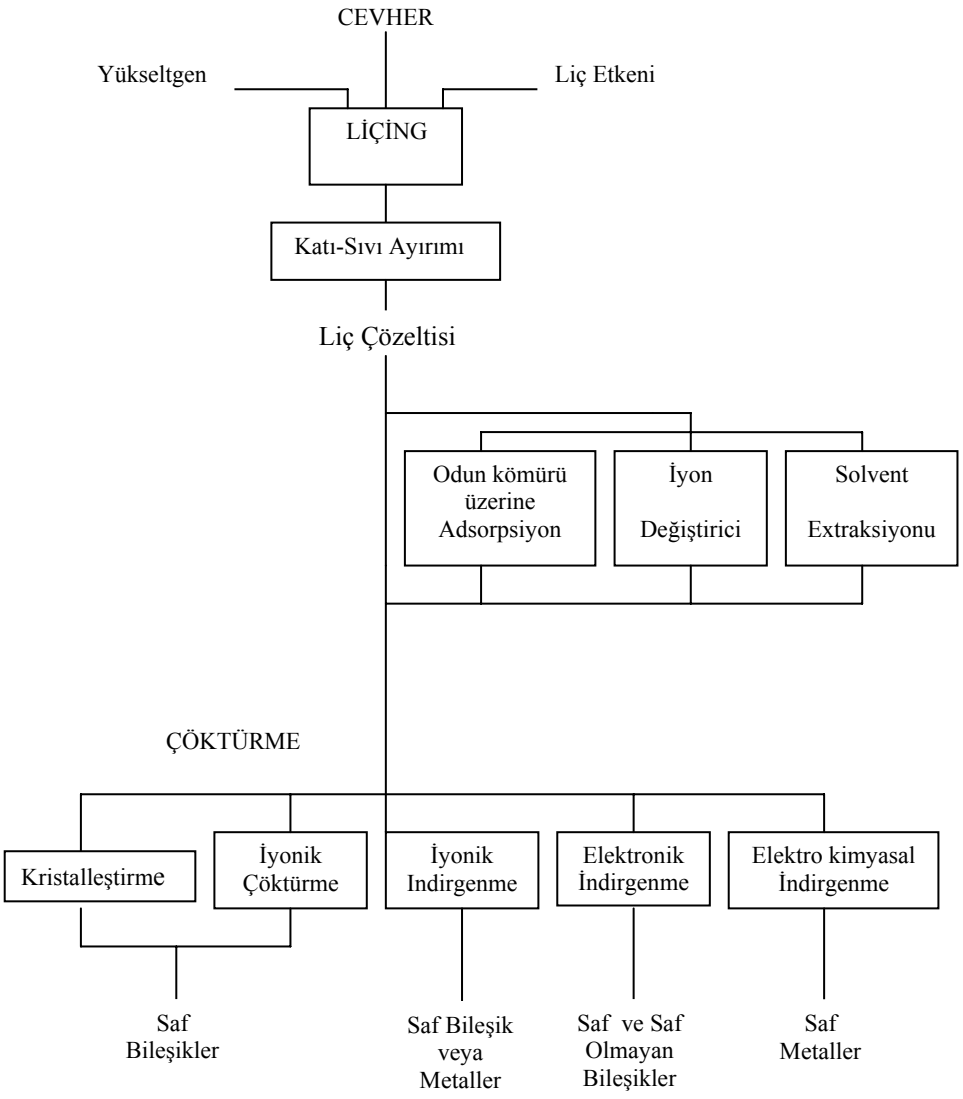
Cevher hazırlama : Kırma-öğütme, sınıflandırma ve bazı özel durumlarda zenginleştirme işlemiyle konsantre üretimine gereksinim duyulabilmektedir.

Liç : Uygun çözeltiler kullanılarak cevher ve/veya hammaddelerden metal veya bileşiklerin çözündürülmesiyle çözeltiye alındığı işlemlerdir.

Çözelti temizleme : Liç işleminden sonra metalin kazanılabilmesi için, çöktürme işlemini etkileyen herhangi bir metal veya bileşik gurubunun uzaklaştırılması işlemidir. Bu yöntemleri; solvent ekstrasyonu, iyon değiştirime, pH'ı kontrol etmek sureti ile hidroliz vb. sayılabilir.

Çöktürme ve çözeltiden kazanma : Temizlenmiş liç çözeltisinden kazanılması istenilen metallerin, çöktürme işlemiyle kazanılmasıdır. En çok kullanılan uygulamalar, elektroliz, sementasyon, H_2 basıncı altında çöktürmedir (Canbazoğlu, 2001).

Bir liç işleminin genel akım şeması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Liç işleminin akım şeması (Canbazoğlu, 2001).

2.1. Liçin Uygulama Alanları

Liç işlemleri, metallere, oksit ve hidroksitlere, sülfürlere vs. gibi çeşitli metal ve bileşikleri ile değişik karakterli cevherlere yaygın olarak uygulanabilmektedir (Habashi, 1982).

Cevherden, bakır kazanmak için uygulanan çeşitli reaktifler vardır. Bunlar; H_2SO_4, HCl, HNO_3, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, NH_3, KCN, NaCN çözeltileridir. Reaktifler belli konsantrasyonlarda, cevherler ile muamele edilerek çözme işlemi gerçekleştirilir. İşlem süresinin fazla uzun tutulması ve reaktif konsantrasyonunun

artırılması ile liç verimi artırılabilir. Fakat çözeltiye daha fazla safsızlığın geçmesine neden olur (Bor, 1984). Çizelge 2.1'de liç işleminin çeşitli hammaddeler için uygulama alanları ve kullanılan reaktifler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Liçin uygulama alanları (Canbazoğlu, 2001).

Liç Uygulanabilen Hammaddeler	Örnekler	Liç Etkenleri		Uygulama Alanları
Metaller	Nabit altın, gümüş, bakır ve platin gurubu metaller; oksitlerin indirgenmesi ile üretilmiş bakır, nikel ve kobalt	Asitler	Seyreltik sülfürik	Bakır oksit yatakları, çinko oksit
Oksitler ve Hidroksitler	Boksit, lateritler, bakır oksit yatakları, uranyum, çinko yatakları ve kalsinleri, magnezyum yatakları ve kalsinleri		Seyreltik sülfürik + yükseltgen, derişik sülfürik asit	Uranyum yatakları, sülfür konsantreleri, lateritler
Kompleks Oksitler	Kromit, niyobit, tantanit, piroklorür, ilmenit, volframit, şelit		Hidroklorik, nitrik, hidroflorik	İlmenit, uranyum konsantreleri
Sülfürler	Bakır, nikel,kurşun veya çinko gibi primer metallerin sülfürleri		Kral suyu	Külçe altın ve platin metalleri
Sellenit ve Tellüritler	Bakır elektrolizinde anot çamurunda	Bazlar	Sodyum hidroksit, amonyum hidroksit + hava	Boksit, nikel sülfür konsantreleri
Arsenitler	Arsenikli nikel ve kobalt yatakları, arsenikli hammaddeler			
Fosfatlar	Fosfat kayarlı, monazit, kumlar	Tuz Çöz.	Ferrik klorür	Bakır sülfür konsantreleri
Silikatlar	Killer, nephelin-siyenit, berilyum yatakları, serpantin		Sodyum karbonat, sodyum karbonat + yükseltgen	Tungsten, uranyum yatakları
Klorür ve Sülfatlar	Sülfatlayıcı ve klorlayıcı kavurma uygulanan pirit külleri	Su		Altın gümüş yatakları ve klorürler

2.2. Liç İşleminde Gerekli Koşullar

Liç işleminde üç önemli koşul vardır. Bunlar, seçimli (selektif), hızlı ve etkin bir çözünme olmasıdır. Bu koşullar incelendiğinde,

Seçimli olması : Cevher içerisinde bulunan değerli minerallerin, gang minerallerine oranla selektif olarak liç işlemine tabi tutulmasıdır. Böylece, reaktif maliyetleri minimuma inmekte ve çözeltiden metal kazanımı aşamasında, temiz çözeltiler elde edilebilmektedir.

Hızlı olması : Liç işleminin hızlı olması cevherin tesiste kalma süresini doğrudan etkilediğinden tesis hacminin seçilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Etkin olması : Kazanılması istenilen metallerin çözeltiye alınması için yüksek randımanla liç edilebilmesi gerekmektedir. Bu da hidrometalurjik işlemlerin ekonomisini doğrudan etkileyen bir parametredir (Canbazoğlu, 2001).

2.3. Liç Uygulamaları

Liç proseslerinin uygulanış biçimlerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.2'de görülmektedir. Kullanılacak liç yönteminin seçimi cevherin tenörüne, tonajına, mineralin cinsine, sahip olduğu gang kısmının tüketebildiği asit miktarı ve yan ürünlerin değerlendirilip değerlendirilemeyeceğine bağlıdır (Canbazoğlu ve Girgin, 2001). Çizelge 2.2'den de görülebileceği gibi seçilen liç yöntemine bağlı olarak liç süresi farklılıklar göstermektedir.

Çizelge 2.2. Hidrometalürjik üretim yöntemleri (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

Liç Yöntemi	Tane Büyüklüğü	Süre	İşlem Maliyeti
Karıştırmalı pülp liçi-basınç liçi	< 0.5 mm	Gün	Yüksek
Perkolasyon veya tank liçi	< 10 mm	Hafta	Yüksek
Hazırlıklı yığın liçi	Kırılmış cevher	Ay	Düşük
Hazırlıksız yığın liçi	İşlemden geçirilmemiş cevher	Yıl	Düşük
Yerinde liç	Gerektiğinde patlatma yoluyla gevşetilmiş yerinde cevher	Yıl (lar)	Düşük

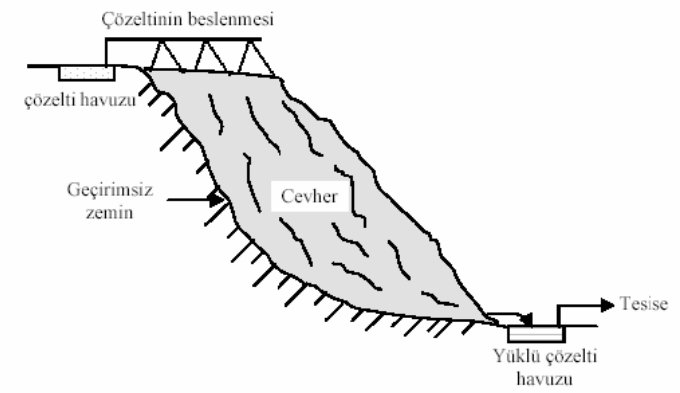
Genel olarak, endüstride uygulanan yöntemler; yerinde liç, yığın liçi (hazırlıklı ve hazırlıksız), süzme liçi, karıştırmalı liç, basınç liçi ve bakteri liçidir.

2.3.1. Yerinde liç

Yerinde liç, taşıma ve maden işletme giderlerini taşıyamayacak kadar fakir olan düşük tenörlü yataklara uygulanır. Cevher, direkt olarak çözücü reaktifle ocakta temas ettirilmektedir. Bu işlem, Çizelge 2.2'den de görülebileceği gibi yıl veya yıllar alabilmektedir.

Yerinde liç genellikle terkedilmiş maden ocaklarında uygulanır. Cevher bulunduğu yerde parçalarına ayrıştırılır ve hidrostatik basınç altında oksijen verilerek çözücüyle temas ettirilir. Kullanılan çözücü genellikle seyreltik sülfürik asittir. Bu liç işlemi çok uzun süreli olup ortalama 5-15 yıl devam etmektedir (Biswas ve Davenport, 1980).

Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için yeterli zaman geçtikten sonra kuyularda toplanan yüklü çözelti yeryüzüne pompalanır. Yerinde liç yönteminde yüklü çözeltinin sızmaması için gang kayacının geçirimsiz cevherin ise yeterli oranda geçirimli olması gerekmektedir (Bosecker, 1997). Yerinde liçin şematik olarak görünümü Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Yerinde liçin şematik görünümü (Bor, 1984).

2.3.2. Hazırlıksız yığın liçi

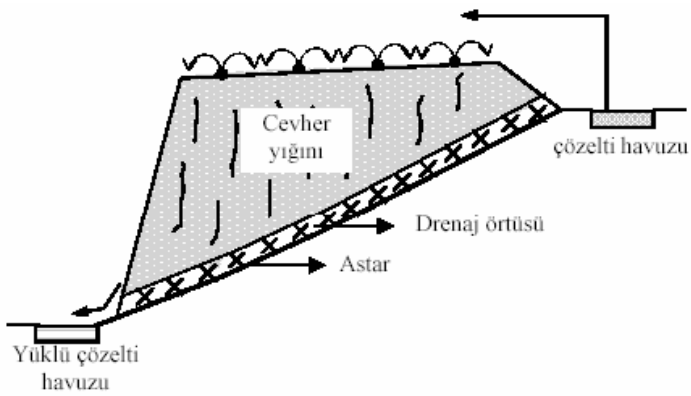
En eski liç prosesidir. Açık ocak madenciliği ile çıkarılan düşük değerli cevherlere uygulanır. İlk olarak yığın yapılacak alan, bu doğal meyiller de olabilir asfalt, çimento veya kille kaplanarak geçirimsiz hale getirilir ve liç çözeltisinin sızıntı yapması önlenmiş olur (Torma ve Bosecker, 1982). Eski yığınlar 200 m yüksekliğinde ve 50-100 bin ton cevher alırken günümüzde liç yığınlarının yüksekliği 10-20 m iken boyu birkaç yüz metre eni 40 metreyi bulmaktadır. Birkaç yüz bin ton cevher içermektedirler. Bu havalandırmayı kolaylaştırmaktadır (Telefoncu, 1995).

Yığının üzeri sürekli olarak liç çözeltisi ile spreylenir veya geçici olarak liç çözeltisi ile doldurulur. Cevhere bağlı olarak liç çözeltisi su, asitli su veya ferrik sülfat çözeltisi olabilir. Sirkülasyondan önce süzülmüş halde olan liç sıvısı, bakteri ve ferrik demirin tekrar üretilmesi için bir oksidasyon havuzundan geçirilir ve tekrar yığına pompalanır (Bosecker, 1997). Yığın liçi çok yavaş işleyen bir prosestir. Diğer yandan da basit ve ucuz bir uygulamadır. Az çalışma gerektirir (Naveke, 1986).

2.3.3. Hazırlıklı yığın liçi

Hazırlıklı yığın liçi, hazırlıksız yığın liçine benzer ilkelerle uygulanır. Fakat hazırlıklı yığın liçinde daha ince tane boyutunda cevherler kullanılır. Eğer yığın liçi yapılacak cevherin tane boyutu büyükse cevhere boyut küçültme için bazı ön hazırlıklar uygulanır. Yığın liçi düz bir zemin üzerinde yapıldığı gibi eğimli bir

yamaç üzerinde de yapılabilmektedir. Geçirgen olmayan ve özel çözelti toplama kanalları bulunan zemin üzerine yığılan cevher üzerinden çözelti püskürtülür. Tabandan süzülen çözelti toplama havuzundan tekrar cevhere gönderilmeden önce oksidasyon havuzundan geçirilir (Habashi, 1999). Bazı yığın liç proseslerinde, oksijenin yığının alt kısımlarına ulaşabilmesi için borular yerleştirilmelidir. Yığın liçinin şematik görünümü Sekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Yığın liçinin şematik görünümü (Bor, 1984).

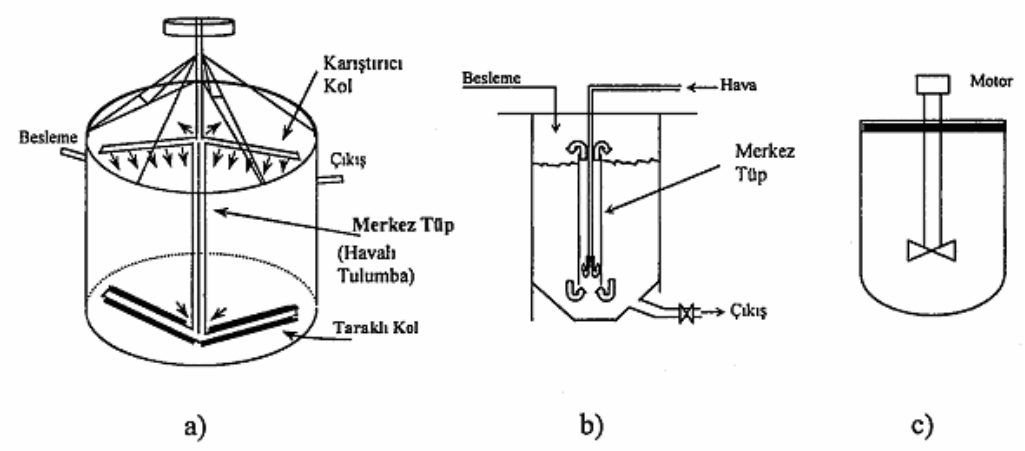
Hazırlıksız yığın liçinde, 100.000 ton dolayında malzeme içeren yığınlar hazırlanabilmekte ve daha ziyade artık nitelikli malzemelere uygulanmaktadır. Bu yöntemde, doygun çözelti kazanma süresi yıl mertebesine çıkabilmekte ve tanelerin en uygun şekilde ayırıma uğraması açısından yığınlardaki eğimin 37° dolaylarında olması istenmektedir (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

2.3.4. Süzme liçi

Bu liç işlemi, tabanı geçirgen malzeme ile kaplanmış tanklar içinde yapılır. Bu tanklar şekil olarak prizmatik olup, genellikle betondan yapılmıştır. Tank içine yüklenecek olan cevherin tenör oranı % 1-2 ve boyutu -1 cm'ye kadar öğütülmüş olmalıdır (Jackson, 1986; Chelland, 1986). Büyük prizmatik teknelerde -1 cm'ye kadar kırılmış cevherlere, liç reaktifinin ilavesi ile liç işlemi gerçekleştirilir. Prizmatik teknelerin boyutları cevherin tonu için değişik ebatlarda olabilir. Bu liç işlemi seri halde birbirine bağlı 4 ila 7 tanktan meydana gelir (Biswas ve Davenport, 1980).

2.3.5. Karıştırma liçi

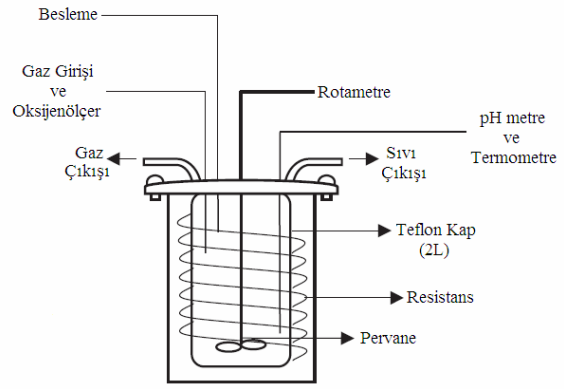
Bu sistemde, besleme malzemesinin genellikle yaş öğütme yoluyla -0.5 mm tane büyüklüğüne indirilmesini takiben uygun bir çözücü ile % 40 - 70 katı içerecek şekilde hazırlanan karışımlar, yeterince çözünme sağlanana kadar karıştırma işlemine tabi tutulurlar. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanik-pnömatik olmak üzere başlıca üç şekilde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılmakta olan en yaygın liç sistemleri; Denver ajitatörü, Pachuca tankı ve Dorr ajitatörüdür. Zor çözünen malzemelerin çözeltiye alınmasında ise genellikle basınç liçi uygulanmaktadır (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).



Şekil 2.4. (a) Dorr ajitatörü, (b) Pachuca tankı, (c) Denver ajitatörü (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

2.3.6. Basınç liçi

Genellikle sülfürlü cevherler basınç altında liçe tabi tutulurlar. Yüksek sıcaklıklarda çözünmeyen sülfürlü cevherler, oksijen basıncında liçe tabi tutulduklarında kolayca çözünürler. Otoklav içerisinde gerçekleştirilen liç işlemlerinde ortam pH'ın ve sıcaklığın etkisi çok büyüktür. Bu şekilde gerçekleştirilen işlemde metal sülfürler oksijenin etkisi ile metal oksitlere, kükürt ise elementel kükürt, hidrojen sülfür ise polisülfür, tiosülfat ve sülfat fomlarına dönüşür (Jackson, 1986; Karahan, 1978).



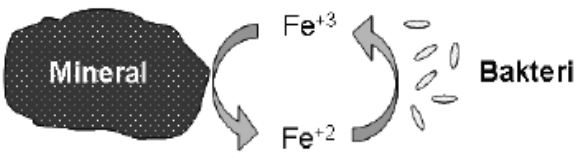
Şekil 2.5. Basınç liçinin şematik gösterimi (Akçil ve Çiftçi, 2003).

2.3.7. Bakteri liçi

Bakteriler toprak, hava ve suda bol miktarda bulunan 0,5-2 mikron boyutunda mikro organizmalardır. Bu metot daha çok tenör oranı düşük olan sülfürlü mineraller için uygulanmaktadır. Thiobacillus thiooxidans, thiobacillus concretivorus, thiobacillus ferrooxidans ve ferrobacillus ferrooxidans olarak bilinen bakteriler sülfürlü metal minerallerini yükseltgemektedir (Çilingir, 1990).

Sülfürlü minerallerin bakteri liçinde, bakterilerin yanı sıra seyreltik sülfürik asitin kullanılması ile çözünme hızı artmıştır. Bu olay, bakterilerin asitli ortamda asit tarafından beslendiklerine işaret etmektedir. Bakteriler, tenör oranı düşük olan sülfürlü cevherlerin liçinde kullanılan ferrik sülfat ve ferrik asit üretmektedirler (Reynolds ve Flavelle, 1985; Hiskey 1986).

Bakteri liçi işleminde ilk adım olan metalin katı maddeden çözündürülmesi işlemi cevher mineralin oksidasyonu (yükseltgenmesi) veya redüksiyonu (indirgenmesi) ile gerçekleşir. Mikrobiyolojik olarak ilerleyen oksidasyon adımlarından oluşan bir prosese, metal sülfürlerin asidofilik thiobacilli, sülfolobus ve leptospirillum gibi bakteriler tarafından çözünmesine örnek olarak gösterilebilir. Benzer şekilde; demir oksit içeren minerallerden Fe^{+2}'nin elde edilmesi de mikrobiyolojik adımlardan bir prosesle gerçekleşir (Bosecker, 1997) (Şekil 2.5).



Şekil 2.6. Bakteri liçi mekanizmasının şematik görünümü (Fowler ve ark., 2001).

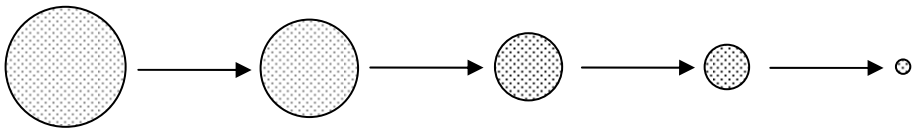
3. ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Çözünme kinetikleri, tepkimenin hangi hızla dengeye gittiğini ve tepkimeye giren maddelerin hangi yolu izleyerek ürünleri meydana getirdiğini inceler. Liç işleminde tepkime hızı; tepkimeye giren ya da tepkime ürünleri derişiminin zamana göre nasıl değiştiğini gösterir. Bilindiği gibi liç işlemlerinde çözünme hızı genellikle zamanla azalmaktadır. Bu durum, tepkime süresi ilerledikçe, tepkimenin meydana geldiği yüzey alanının küçülmesi, çözücü derişiminin azalması veya yüzeyde koruyucu bir tabakanın oluşumu (pasivasyon) nedeniyle meydana gelmektedir. Çözünme hızı aynı zamanda doğrudan aktivasyon enerjisine bağlıdır. Liç işlemlerinde aktivasyon enerjisinin büyüklüğü çözünme olayının zorluğunu gösterir. Yani zor çözülen mineral yüksek aktivasyon enerjisine sahip olmaktadır (Dutrizac ve MacDonald, 1974).

3.1. Çözünme Mekanizmaları

3.1.1. Reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edilmesi

Liç işlemi, ortamda bulunan katı maddenin, reaktantlar tarafından çözünerek, çözelti içerisine taşınmasıdır. Dolayısıyla liç işlemi bir katı (çözeltiye alınmak istenen madde) ve bir sıvı (reaktif veya reaktif karışımı) fazdan ve heterojen bir fazda meydana gelmektedir. Liç işlemi kinetik açıdan değerlendirilirken, liç işleminde kullanılan katının özelliklerine ve liç şartlarına da bağlı olarak genellikle heterojen faz reaksiyonlarının değerlendirilmesinde kullanılan kinetik modellerine baş vurulur. Katı özelliklerin başında partikül boyutu ve şekli gelmektedir. Reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edilmesi durumunda, katı tane çözünme reaksiyonu süresince hacmi küçülür ve bir süre sonra tamamen çözünerek yok olur. Küre yarıçapı, zamanla doğru orantılı olarak değişmektedir. Çözülme süresince küre yarıçapının küçülmesi, reaksiyonun meydana geldiği yüzeyinde küçülmesine sebep olmaktadır (Wadsworth ve Miller, 1979).



Şekil 3.1. Küre şeklindeki bir tanenin çözünme reaksiyonu süresince meydana gelen küçülme.

Yüzey bölgelerinde açıklanan genel hız ifadesi,

$$\frac{dn}{dt} = -ACk_0k' \tag{3.1}$$

Burada, A : Katının yüzey alanı,
C : Çözelti konsntrasyonu,
k_o : Çeşitli faktörleride içine alan spesifik hız ifadesidir,
k′ : Oran sabiti.

Katının geometrik şekli, reaksiyon boyunca meydana gelen yüzey alanındaki değişimle doğrudan ilişkilidir. Tanenin tek boyutta olması, onun tepsi veya disk şeklinde olması anlamına gelir. Buda reaksiyon süresini azaltacağından çözünme işlemi minimum bir değerde gerçekleşecektir. Eğer tane üç boyutlu bir düzleme sahipse, çözünme işlemi en yüksek seviyeye ulaşacaktır ve bütün boyutlarda meydana gelen reaksiyonlar aynı oranda oluşacağı kabul edilmektedir. Küre şeklindeki tanelerin üzerinde yapılan araştırmalarda, tanelerin yarıçaplarının zamanla lineer olarak küçüldüğü belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda, küre şeklindeki taneler kullanılmasına karşın, sonuçlar küpler, oktahedranlar veya her hangi bir izometrik şekil için uygulanabilmektedir (Wadsworth ve Miller, 1979). Bir r yarıçaplı kürenin yüzeyindeki reaksiyon hız denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir,

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 Ck_0k' \tag{3.2}$$

Burada, n : reaksiyona uğramamış bölge içerisinde kalan mol (veya molekül) sayısıdır. Reaksiyona girmemiş bir küredeki, toplam mol sayısıdır,

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V} \tag{3.3}$$

Burada, V : molar hacimdir ve m/ρ'ya eşittir. m : moleküler ağırlık (g), ρ: yoğunluğu (g/cm^3) göstermektedir. Denklem (3.2) ve (3.3) birbirine eşitlenip zamana göre türevleri alınırsa, sonucun aşağıdaki gibi olması beklenir (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$\frac{dr}{dt} = -VCk_0k' = -\Re_1 \tag{3.4}$$

Burada, $\Re_1$: lineer oran ve Vk_0k' lineer oran sabitidir. Eğer C sabitse, denklem (3.4) reaksiyon yüzeyindeki değişim sabit hızda ilerlediğini anlatır. Buda lineer kinetiğin temel tanımıdır. Lineer kinetiğin tanımını genelleyecek olursak, reaksiyon hızının sabit hızda devam etmesi olarak tanımlayabiliriz. Burada, r_0 kürenin başlangıç yarıçapı ve X reakte olan fraksiyon ise,

$$X = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \tag{3.5}$$

eşitliğin zamana göre türevi alınırsa,

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{3r^2}{r_0^3}\frac{dr}{dt} \tag{3.6}$$

Denklem (3.4), (3.5) ve (3.6) kombine edilip, eşitlikler yerine konursa,

$$\frac{dX}{dr} = \frac{3Ck_1}{r_0}(1 - X)^{2/3} \tag{3.7}$$

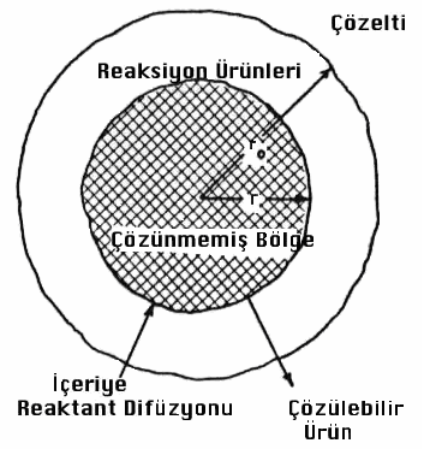
Denklem (3.7)'de, t=0 ve α=0 şartlarında integre edildiğinde,

$$1-(1-X)^{1/3}=kt \tag{3.8}$$

denklemi elde edilir ve küresel taneler için kimyasal reaksiyonla kontrol edilen çözünme hızını gösteren bir modeldir (Wadsworth ve Miller, 1979).

3.1.2. Reaksiyonun difüzyonla kontrol edilmesi

Reaksiyon ürünleri çözünme sırasında mineral yüzeyinde bir yapı meydana getirebilir. Bu durumda reaksiyon, çözünme sonucu oluşan tabaka içinden geçen yükseltgenin difüzyonuyla çözünme hızı kontrolü söz konusudur (Wadsworth ve Miller, 1979).



Şekil 3.2. Reaksiyon ürünleri arasından difüzyonla bir tanenin çözünmesi (Wadsworth ve Miller, 1979).

Şekilden de anlaşılacağı üzere, r tanenin yarıçapı, r_0 ise oluşan ürün ile birlikte tanenin yarıçapını temsil etmektedir. Burada r yarıçaplı tane zamanla reaksiyon ürünleri ile birlikte r_0 yarıçaplı taneyi oluşturmakta ve reaktant oluşan reaksiyon ürünlerinin içerisinden geçerek r yarıçaplı taneye ulaşmaktadır.

Tanenin küre şeklinde olduğunu düşünürsek, reaksiyon oranının aşağıdaki denklem tarafından gerçekleştirilmesi beklenir.

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r^2}{\sigma} D \frac{dc}{dr} \tag{3.9}$$

Burada, n : Çekirdekte tepkimeye girmemiş mineralin mol miktarı,

σ : Stokimetri faktörü,

D : Difüzyon katsayısı.

r ile r_0 arasındaki bütün değerlerin sabit koşullar altında olduğu düşünülerek, integrali alındığında elde edilen denklem,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi DCr_0}{r(r_0 - r)} \tag{3.10}$$

Burada, ara yüzey konsantrasyonu, çözelti konsantrasyonu (C) ile karşılaştırıldığında, ara yüzey konsantrasyonu daha küçüktür. Denklem (3.3) ve (3.9) daki genel ifadeler, reaksiyona uğramamış bölgedeki ortalama yarıçapın, reaksiyon yüzeyindeki hareket hızlarına göre birleştirilirse denklem (3.11) elde edilir.

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{VDCr_0}{\sigma r(r_0 - r)} \tag{3.11}$$

Denklem (3.11) ile denklem (3.5) ve (3.6) kombine edilip, yerlerine konulduğunda, genel ifade olarak, reaksiyona uğramış bölgedeki kısmın oranını verir.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3VDC}{\sigma r_0^2} - \frac{(1-X)^{1/3}}{1-(1-X)^{1/3}} \tag{3.12}$$

Denklem (3.12), t=0 ve α=0 şartları altında integre edildiğinde,

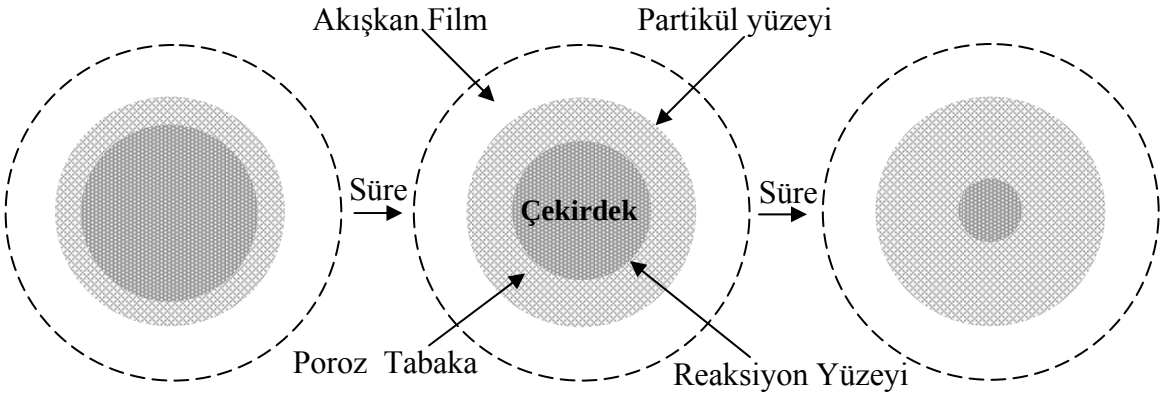
$$1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{2/3} = \frac{2VDC}{\sigma r_0^2} t \tag{3.13}$$

Denklem (3.13) küresel taneler için difüzyon modelini ifade etmektedir (Wadsworth ve Miller, 1979).

3.2. Çözünme Kinetik Modelleri

Hidrometalurjik ve prometalurjik proseslerin birçoğu heterojen reaksiyonlardan oluşmaktadır. Heterojen reaksiyonlar en az iki olmak üzere bir çok faz arasında meydana gelen reaksiyonlardır (Wadsworth ve Miller, 1979). Liç işlemi aslında, bir katı faz ve o katı fazı çözecek çözelti arasında geçtiği sanılmaktadır. Aslında, liç işlemi heterojen bir reaksiyon olduğu için kat-sıvı, sıvı-sıvı, katı-gaz ara yüzeylerinde de gerçekleşebilmektedir. Ara yüzeylerde gerçekleşen tepkimelerin hızı ve mekanizması hakkındaki bilgileri öğrenebilmek için kinetik yaklaşım yapılması gerekmektedir.

Heterojen faz reaksiyonlarının açıklanmasında en yaygın olarak kullanılan iki temel model olup, özellikle liç proseslerinin değerlendirilmesinde bu modellerin kullanımı klasik bir işlem halini almıştır. Söz konusu bu modeller Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül Modelidir (Levensiple, 1974).



Şekil 3.3. Küçülen Çekirdek Modelinin şematik gösterimi (Levensiple, 1974).

Küçülen Çekirdek Modelinde, çekirdek reaktanla etkileşmesi sonucunda, çekirdek zamanla küçülürken, çekirdek yüzeyinde reaksiyon ürünlerinin de yer aldığı poroz bir tabaka oluşmaktadır. Zamanla çekirdek küçülürken, poroz tabakanın büyümesi söz konusudur. Dolayısıyla oluşan ürün tabakasından reaktanın çekirdeğe

geçişi gerçekleşmektedir. İki faz arasındaki geçişin gerçekleşmesi için iki direncin varlığından söz edilmektedir. Bunlar reaktanın çekirdeğe ulaşabilmesi için reaksiyon ürünlerinin zamanla oluşturduğu tabakanın, akışkan reaktan geçişine gösterdiği direnç ve akışkan ile katı maddedeki reaktanın reaksiyonuna gösterilen dirençtir. Bu iki kademeden en yavaş olanı reaksiyon kinetiğini belirleyen kademe olacaktır. Küçülen Çekirdek Modelinde reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edilmesi durumunda kullanılan eşitlik,

$$1\text{-}(1\text{- X})^{1/3} = k_r t \tag{3.14}$$

dir. Burada; t liç süresi, k_r reaksiyon hız sabiti, X ise dönüşüm kesrini ($0 \leq X \leq 1$) veya reaksiyonun ilerleme derecesini gösterir. Reaksiyon hız sabiti aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$k_r = \frac{k_c V C}{\sigma r_0} t \tag{3.15}$$

Burada; C reaktif konsantrasyonu, k_c kinetik sabiti, V molar hacimdir ve m/ρ'ya eşittir. σ stokiometri faktörüdür. r_0 küresel tanenin başlangıçtaki yarı çapıdır. Ürün tabakasından difüzyon kontrollü durum için önerilen eşitlik ise,

$$1\text{-}2/3X\text{ -}(1\text{-}X)^{2/3} = k_d t \tag{3.16}$$

dir. Burada k_d reaksiyon hız sabiti olup aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$k_d = \frac{2VDC}{\sigma r_0^2} \tag{3.17}$$

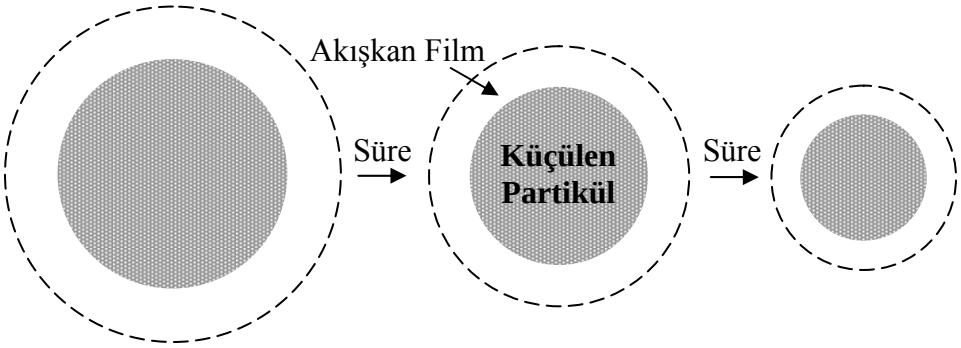
Burada; D difüzyon katsayısıdır. Ayrıca, tane yüzeyinde reaksiyon ürünlerinin oluşturduğu ve zamanla kalınlaşarak arttığı bir tabaka içinden çözünmenin difüzyon ile kontrol edildiği ve de reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edildiği her iki durum için geliştirilen eşitlik ise,

$$1/3\ln (1- X) - [1 - (1- X)^{(-1/3)}] = k_d t \quad (3.18)$$

dir.

$$k_d = \frac{VDC_0}{\sigma r_0^2} \quad (3.19)$$

Burada; C_0 başlangıç reaktif konsantrasyonudur (Wadsworth ve Miller, 1979).



Şekil 3.4. Küçülen Partikül Modelinin Şematik gösterimi (Levensiple, 1974).

Küçülen Partikül Modelinde ise, zamana bağlı olarak reaksiyon ürünlerinin çözeltiye alınması ile birlikte partikülün boyutunda sürekli olarak bir azalma meydana gelmektedir. Burada katı partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film boyunca meydan gelen difüzyon ve yüzey reaksiyonu, zamanla oluşan reaksiyon ürünlerinin çözeltiye transferini belirleyen adımdır. Reaksiyon kontrollü durum için,

$$1-(1- X)^{1/3} = k_r t \quad (3.20)$$

eşitliği kullanılmaktadır. Film difüzyonu için kullanılan eşitlik ise,

$$1-(1-X)^{2/3} = k_d t \quad (3.21)$$

dir. Küçülen Çekirdek Modelinde meydana gelen difüzyon olayı partikülün boyutu değişmeden ilerleyen reaksiyonla, dış yüzeyinde oluşan bir ürün tabakası boyunca difüzyon söz konusu iken, Küçülen Partikül Modelinde ilerleyen reaksiyonla boyutu küçülen partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film tabakası boyunca difüzyon söz konusudur (Levensiple, 1974).

4. KALKOPİRİT KONSANTRESİNİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Bakırın insanlar tarafından kullanılması çok eski çağlarda başlamıştır. İnsanlar, bakırı günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında, mutfak malzemelerinin yapımında kullanmış, uygarlıkla birlikte bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır.

Özellikle sanayileşme ile birlikte demir sanayinde büyük bir atılım sağlanmış ve demir yollarının gelişmesi, köprülerin yapımı, çeliğin üretimi ve seri üretime geçilmesi ile birlikte dünyadaki metal tüketimi de artmıştır. Günlük yaşantımızda bir çok metalden faydalanılmaktadır. Bu metallerin farklı üretim teknikleri ve kullanım alanları günümüzde de sanayinin temel girdileri olarak bulunmaktadır. Bakır bu metaller arasında önemli bir yer tutar. Dünyada en çok kullanılan metallerin alüminyum, bakır, demir ve çinko olması da bakırın önemini göstermektedir.

Günümüzde tüketimi $13x10^6$ tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg civarındadır. Bu rakam az gelişmiş ülkelerde 1-2 kg'a kadar düşmektedir (DPT, 2001a).

Bakır üretimi dünyada hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Dünyada bakır üretiminin % 20'si hidrometalurjik yöntemlerle üretilirken geri kalanı ise pirometalurjik yöntemlerle üretilmektedir. Pirometalurjik yöntemler sülfürlü minerallere, hidrometalurjik yöntemler ise daha çok oksitli bakır cevherlerine uygulanan bir yöntemdir. Ancak pirometalurjik yöntemlerde karşılaşılan çevre problemleri nedeniyle hidrometalurjik yöntemlere olan ilgi artmış pirometalurjik yöntemlerinin yerini alabilecek araştırmalara son yıllarda hız verilmiştir (Canbazoğlu, 2001).

Bakır üretiminin bir kısmı kalkopirit ($CuFeS_2$) mineralinden elde edilmektedir. Kalkopirit en yaygın bulunan ve önemli bir bakır mineralidir. Sülfürlü cevherlerin hemen hemen tamamında az da olsa bulunmaktadır. Bu nedenlerden dolayı kalkopirit minerali bu çalışmada kullanılmış bazik (amonyaklı ortamda amonyum sülfat ile tamponlanmış) ve asidik (toz klor) ortamda mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi yapılmıştır. Bu çalışmada, kalkopirit

mineralinden bakır çözünmesinin liç ve değirmen şartlarından nasıl etkilendiğini, hangi çözünme mekanizması ile gerçekleştiğini ve aktive edilen kalkopirit konsantresinin çözünme hızını nasıl etkilediği konusunda bir yaklaşım ortaya konulması amaçlanmıştır.

4.1. Bakır Hakkında Genel Bilgiler

Bakır insanların eski çağlardan bu yana çeşitli amaçlarla kullandığı ve günümüzde de sanayinin temel hammaddeleri arasında yer alan önemli metallerden biridir. Endüstride bakırın önemli rol oynaması ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni, çok değişik özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, tel çekilebilme ve dövülebilme özelliği, korozyon özelliğine sahip oluşu sayılabilir.

Bakır doğada genellikle sülfürlü, oksitli, karbonatlı, silikatlı ve nabit halde bulunur. Bakır, oksidasyondan kolay etkilenir. Oksidasyon zonların da nabit bakır, kuprit, tenorit, malahit ve azurit mineralleriyle birlikte bulunur (Utine, 1988).

Bakır saflığı yüksek (% 99) iken yumuşaktır. Çeşitli metallerle, korozyona daha dayanıklı, kolay işlenebilen, aranan mekanik özelliklere sahip alaşımlar oluşturur. Sanayinin hemen hemen her alanında kullanılan bakır alaşımlarının bazıları şunlardır.

Bronz : Bakır – kalay alaşımıdır. Bronz saf bakıra göre daha sert olup, kolay dökülür, oksidayon koruyuculuğu daha yüksektir. Bronzun bünyesinde bulunan fosfor atılırsa, korazyona dayanıklılığı artar. Daha çok pompa ve gemi yapımında kullanılmaktadır.

Pirinç : Cu ve Zn alaşımıdır. Sarı renklidir ve işlenmesi bakıra kıyasla daha kolaydır. Pirinç kolay ergir ve sağlamdır. Bu nedenlerden dolayı, bakırın en yaygın kullanılan alaşımıdır.

Cu-Cr alaşımı : % 0,4 - % 2 Cr içerir. Rezistans ve aşınmaya dayanıklı malzeme yapımında kullanılır.

Mangan bronzu : Mn oranı % 15 civarındadır. Deniz suyuna ve ısıya karşı dayanıklıdır (Çilingir, 1990).

4.1.1. Başlıca bakır mineralleri

Dünyada, bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık % 50'sini kalkosin (Cu_2S), % 25'ini kalkopirit ($CuFeS_2$), %3'ünü enargit (Cu_3AsS_4), % 6'sını nabit bakır, % 15'ini oksit, % 1'ini de diğer sülfür mineralleri (kovellin, bornit, famatinit, tetrahedrit, tenantit) oluşturmaktadır (Akdağ, 1992). Çizelge 4.1.'de çeşitli bakır mineralleri ile içerisindeki metal oranlarının yüzdelik dağılımları gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Başlıca bakır mineralleri ve bileşenleri (Canbazoğlu, 1993).

Mineralin Adı	Formülü	% Bileşen				
		Cu	Fe	S	As	Sb
1. Nabit bakır	Cu	99,9				
2. Sülfürler						
1. Kalkosin	Cu_2S	79,9		20,1		
2. Kovellin	CuS	66,5		20,1		
3. Kalkopirit	$CuFeS_2$	34,6	30,5	34,9		
4. Bornit	Cu_3FeS_3	55,6	16,3	28,1		
3. Oksitler						
1. Kuprit	Cu_2O	88,8				
2.Tenorit	CuO	79,9				
3. Malahit	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	57,5				
4. Azurit	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	55,3				
5. Krisokol	$CuSiO_3.2H_2O$	36,2				
6. Kalkantit	$CuSO_4.5H_2O$	25,5				
7. Brokantit	$CuSO_4.3Cu(OH)_2$	56,2				
8. Atakamit	$CuCl_2.3Cu(OH)_2$	59,5				
9. Kronkit	$CuSO_4.Na_2SO_4.3Cu(OH)_2$	42,8				
4. Diğer Mineraller						
1. Enargit	$CuAsS_4$	48,4		32,6	19,0	
2. Famatinit	Cu_3SbS_4	43,3		29,1		27,6
3. Tetrahedrit	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	46,7		23,5		29,8
4. Tenantit	$Cu_{12}As_4S_{13}$	52,7		26,6	20,7	

4.1.2. Bakırın ve kalkopiritin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri:

Bakır, simgesi Cu olup periyodik cetvelin I B grubunda yer alır. Çizgi rengi bakır kırmızısı, atom numarası 29, atom ağırlığı 63,546 g/mol dür. Kristal sistemi kübiktir, kristal biçimi ise uzunlamasına yassı biçimli masifdir. Mohs sertliği 2,5-3 olup yoğunluğu 8,93-8,94 g/cm^3'tür. Renk ve şeffaflık soluk kırmızı - kahverengi olup parlaklığı metaliktir. Ergime noktası 1083 °C, kaynama noktası 2300 °C, ergime ısısı 43 kcal/kg, elektrik iletme özelliği % 99,95'dir. Ayırt edici özellikleri renk ve kırılganlıktır. Nitrik asitte kolay çözünmektedir (MTA, 2009a).

Kalkopiritin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri:

Kimyasal formülü $CuFeS_2$ olup, moleküler ağırlığı 183,53 g'dır. Bileşiminde % 30,43 Fe, % 34,63 Cu, % 34,94 S'dür. Yaygın olarak sülfür damarlarında ve saçınımlı olarak volkanik kayaçlarda bulunur (Webminerals, 2009). Kristal sitemi tetragonaldir, rengi turuncu sarımsı, çizgi rengi yeşilimsi siyah, parlaklık metalik, yoğunluğu 4,28 g/cm^3 ve Mohs sertliği 3,5-4'dür (İTÜ, 2009).

4.1.3. Bakırın kullanım alanları

Bakırın dünya kullanımdaki alanları ve kullanım oranları aşağıdaki şekilde sıralanabilir (DPT, 2001a).

- Elektrik ve elektronik sanayi %50
- İnşaat sanayi %17
- Ulaşım sanayi %11
- Endüstriyel ekipmanlarda %14
- Askeri ve diğer sanayi kolları %8

Bakırın yerine kullanılabilen ürünler ise, alüminyum (otomobil radyatörleri ve elektrik aletleri yapımında bakır yerine), fiber optikler (haberleşme malzemesinde bakır tel yerine), plastik borular (inşaat sektöründe bakır borular yerine) ve özel durumlarda bazı metalik alaşımları sıralayabiliriz (DPT, 2001a).

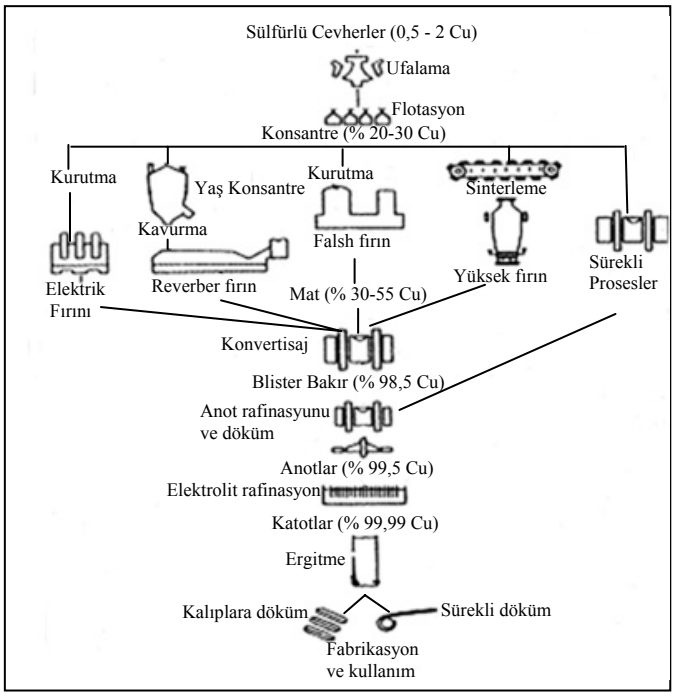
4.1.4. Bakır Cevherlerini Zenginleştirme Yöntemleri

Cevherden bakır üretimi için, cevher bileşimine bağlı olarak pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler tek başlarına veya birlikte kullanılabilmektedir.

4.1.4.1. Pirometalurjik yöntemler

Pirometalurji; sülfürlü ve yüksek tenördeki oksitli cevherlerin yüksek sıcaklıkta ergitilmesiyle bakır kazanma işlemini kapsar. Cevherden metale giden anayolda üç kademe yer alır. Bunlar; konsantrasyon, redüksiyon ve rafinasyon işlemidir. Konsantrasyon işlemi; bakır minerallerinin ekonomik değeri olmayan diğer kısımlardan ayrılarak bir veya birkaç ürün olarak tenörce zenginleştirilmesidir. Bu işlem çeşitli cevher zenginleştirme işlemlerini içerir. Redüksiyon işlemi; cevherlerin izabesiyle bakırın metalik halde kazanılmasıdır. Rafinasyon işlemi; elde edilen metalik bakırın saflığının yükseltilmesi ve istenilen normlara ulaşılmasının sağlanmasıdır (Bor, 1977).

Sülfürlü cevherlerden bakır üretim akım şeması Şekil 4.1'deki gibidir.



Şekil 4.1. Sülfür tipi cevherlerden bakır üretimi (Akdağ, 1992).

4.1.4.2. Hidrometalurjik yöntemler

Cevher hazırlama açısından kimyasal zenginleştirme (hidrometalurji) cevherin içerdiği değerli metal veya metallerin sulu ortamda, çeşitli metalurjik işlemler uygulanarak (minerallerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi), metalin kazanılması işlemi olarak tanımlandırılır. Hidrometalurji özellikle tenörü düşük olan oksitli metaller için uygundur.

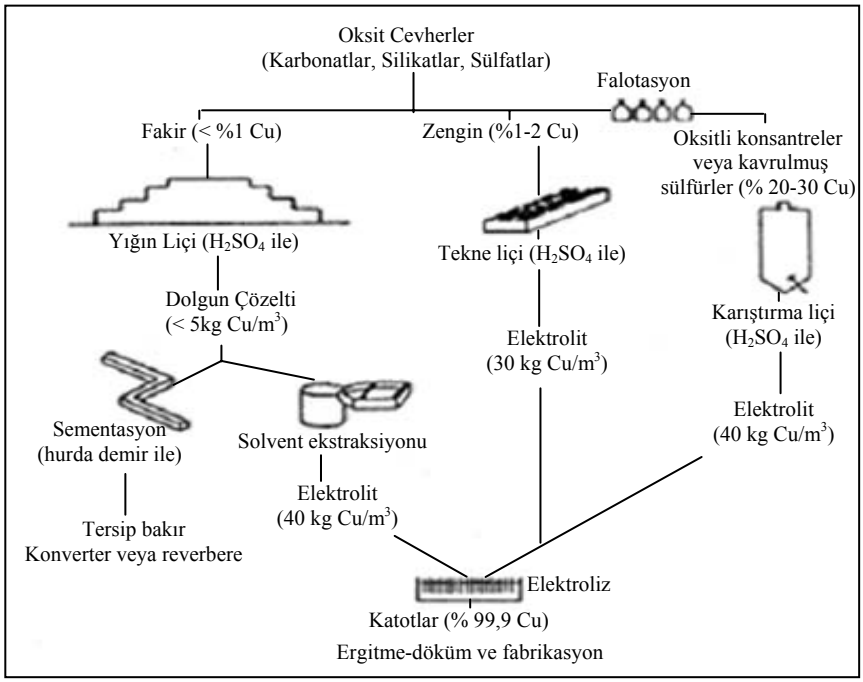
Hidrometalurjide kullanılan başlıca üç temel işlem vardır (Cankut, 1972).

1) Cevherin çözünmesi (liç); bu işlem ile elde edilecek element, çoğunlukla çözeltiye alınır.
2) Çözeltinin saflaştırılması.
3) İstenilen metal ya da bileşiğin çözeltiden kazanılması.

Bakır cevheri kimyasal özelliklerine göre iki temel gurupta sınıflandırılabilmektedir. Bunlar, oksitli bakır ve sülfürlü bakır cevherlerdir. Genellikle, oksitli bakır cevherleri, sülfürlü olanlara göre daha az miktarda bakır içermektedir. Cevherin zenginleştirilmesinde, düşük metal içerikli cevherlerin flotasyonla ve pirometalurjik yöntemlerle üretimi ekonomik yönden uygun değildir. Hidrometalurjik metotlar, düşük metal içerikli cevherlerden metal kazanımı için kullanılan bir yöntemdir. Bakıra olan ihtiyaç, düşük tenörlü bakır cevherlerinin kazanılmasını gerektirmektedir. Buda hidrometalurjik yöntemlerin gelişmesine neden olmuştur (Oudenne ve Olson, 1983).

Oksitli bakır cevherlerinin tenör oranı düşüktür ve rezerv durumu oldukça yüksektir. Bu tip cevherlere pirometalujik yöntemlerin uygulanması işletme maliyetlerini artırmaktadır. Günümüzde hidrometalurjinin ilerlemesi ve bu metodun bilhassa oksitli cevherlere uygulanabilmesi hidrometalurjik prosesleri cazip hale getirmiştir. Bugün hidrometalurjik yöntemler dünya bakır üretim piyasasında önemli bir yer almaktadır (Jackson, 1986).

Oksitli cevherlerden bakır üretim akım şeması Şekil 4.2'deki gibidir.



Şekil 4.2. Oksit tipi cevherlerden bakır üretimi (Akdağ, 1992).

Günümüzde bakır minerallerini zenginleştirmede, özgül ağırlık ve fiziko-kimyasal özellik farklılıklarından yararlanılmaktadır. Bakır mineralinin içerisinde bulunan diğer metaller bakırın kalitesini bozacağından ortamdan uzaklaştırılması istenir. Kompleks bakır cevherinde bulunan diğer minerallerin (FeS_2, ZnS, PbS) özgül ağırlığı kalkopirit mineralinin yoğunluğuna yakındır. Bu nedenle, $CuFeS_2$'nin gravite zenginleştirmesi ile etkin bir ayırım gerçekleştirilemez. Dolayısıyla, gravite zenginleştirmesi yerini flotasyon işlemlerine bırakmıştır. Bakır cevherini zenginleştirmede önem sırasına göre; flotasyon, liç ve gravite yöntemleri sıralanabilir.

4.2. Materyal

Bu çalışmalarda, MENKA A.Ş.'ne ait Sivas - Koyulhisar yöresinde bulunan bir konsantratörden alınan kalkopirit ($CuFeS_2$) konsantresi kullanılmıştır. Temin edilen konsantre Cu-Pb-Zn kompleks cevherlerinden flotasyon yoluyla zenginleştirilmiştir. Bu konsantreden yaklaşık olarak 40 kg numune alınarak Selçuk Üniversitesi bünyesinde bulunan Maden Mühendisliği Bölümü laboratuarına getirilmiştir.

Getirilen numune, numune alma kurallarına uygun olarak miktarı (konileme-dörtleme yöntemiyle) 8 kat azaltılarak, yaklaşık 5 kg numune elde edilmiş ve deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Elde edilen azaltılmış numuneden 0,5 g alınarak teflon bir kabın içerisinde kral suyu ile çözeltiye alınmıştır. Çözeltiye alınan numunenin kimyasal analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü laboratuarında bulunan GBC marka SensAA model AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopi)'de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara ait Cu - Fe - Zn - Pb değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kalkopirit konsantresine ait Cu, Fe, Zn, Pb değerleri.

Konsantre	Element (%)			
	Cu	Fe	Zn	Pb
	29,64	31,58	1,17	2,58

Deneyler sonunda elde edilen keke Devlet Su İşleri Teknik Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı bünyesinde yer alan Beton-Malzeme Laboratuvarında bulunan PANalytical marka ve X′PERT PRO MPD model XRD cihazında ölçümler yapılmıştır. Ayrıca $CuFeS_2$ konsantresinin gezegensel değirmen ile aktive olup olmadığını araştırmak amacıyla, 30 ve 60 dk mekanik aktivasyon sonucu elde edilen $CuFeS_2$ konsantreleriyle, konsantrenin mekanik aktivasyon yapılmamış orijinal haline de XRD analizi yapılmıştır. XRD cihazına ait fotoğraflar Şekil 4.3'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 4.3. XRD cihazının uzaktan kapalı (a) ve açık (b) fotoğrafları.

$CuFeS_2$ konsantresinin, mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi deneylerini iki ana başlık altında toplamak mümkündür. Bazik ortamda amonyak (NH_4OH) / amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$), asidik ortamda toz Cl_2'un $CuFeS_2$'den bakır (Cu) çözünmesine etkisi deneyleridir.

4.3. Amonyak / Amonyum Sülfat Etkisi Deneyleri

4.3.1. Metot

Bu çalışmada, amonyum sülfat ile amonyağın $CuFeS_2$'den Cu çözündürülmesine olan etkisi araştırılmıştır. Deneylerde, $(NH_4)_2SO_4$ kaynağı olarak saflığı % 99,95 $(NH_4)_2SO_4$ (Merck), NH_4OH kaynağı olarak saflığı % 25 NH_4OH (Merck) kullanılmıştır. Deneyler, iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşama mekanokimyasal öğütme, ikinci aşama ise liç işlemidir. Birinci aşamada deneyler, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü laboratuarında bulunan Fritsch marka ve Pulverisette - 6 model gezegensel değirmende gerçekleştirilmiştir (Bölüm 1, Şekil 1.11). Deneyler, 10 mm çapında 30 adet (96,92 g) zirkonyum oksit bilyeler ve 80 ml hacmindeki zirkonyum oksit öğütme hücresinde yapılmıştır. Öğütme esnasında öğütme haznesi içerisinde meydana gelebilecek sıcaklık artışını en aza indirebilmek amacıyla cihaz 15 dakika

çalıştırılıp 15 dakika durdurularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Gezegensel değirmene, kalkopirit numunesi ile uygun konsantrasyonlarda $(NH_4)_2SO_4$ ilave edilerek öğütme yapılmıştır. Ayrıca, öğütülen malzeme ile bilyenin ve öğütme haznesinin yapışmasını önlemek amacıyla 10 ml distile su ilave edilerek öğütme gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada 1 lt hacmindeki beherlerde 500 ml'lik uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış NH_4OH çözeltisi kullanılarak, hassasiyeti ±0,2°C olan sıcak su banyosunda mekanokimyasal öğütme sonucunda elde edilen numune üzerinde liç gerçekleştirilmiştir. Karıştırma için Heidolph RZR 2021 marka karıştırma hızı ayarlanabilen dijital göstergeli bir mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırmada çözeltinin kontaminasyonunu engellemek için teflon kaplı bir şaft kullanılmıştır. Özellikle sıcaklık deneylerinde çözelti buharlaşmasından kaynaklanan hacim azalmasını engellemek amacı ile içi soğuk su dolu, iç bükey bir yoğunlaştırıcı düzenek kullanılmıştır. Oksijen kaynağı olarak, Atman AT-9500 hava motoru kullanılmıştır. AT-9500 hava motoru çift hava çıkışına sahiptir ve bir çıkıştan 9 L/dk hava vermektedir. Deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı.

Uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış olan 500 ml NH_4OH çözeltisi, uygun sıcaklığa ayarlanmış sıcak su banyosuna konularak deney öncesi çözeltinin çalışma sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Deneyler kesintisiz olarak yapılmıştır. Önceden belirlenen süreler sonunda sistem durdurulmuş ve sistemden 1 ml çözelti alınmıştır.

Alınan çözeltiler hızlı bir şekilde soğutulmuş (oda sıcaklığı), soğutulan çözeltiden 0,5 ml alınarak 50 ml hacmindeki balon jojelere konulmuştur. Çözünme verimleri sistemdeki hacim azalmasını dikkate alan Papangelakis ve Demopolous (1991) tarafından geliştirilen eşitlik (4.1) yardımı ile hesaplanmıştır.

$$X_{M,i} = \frac{\left(V - \sum_{i=1}^{i-1} v_i\right) C_{M,i} + \sum_{i=1}^{i-1} v_i C_{M,i}}{m(c_M/100)} x100 \qquad (4.1)$$

Burada;

$X_{M,i}$: Ortamdan alınan i. numune için Cu verimi (%)

V: Çözeltinin başlangıç hacmi (L)

v_i : Çözeltiden alınan i. numunenin miktarı (L)

$C_{M,i}$: Çözeltiden alınan i. numunedeki Cu derişimi (mg/L)

m : Liç deneyinde kullanılan konsantre miktarı (mg)

C_M : Liç deneyinde kullanılan konsantre içindeki Cu tenörü (%)

Ayrıca, piknometre yardımıyla $CuFeS_2$ konsantresinin yoğunluğu 4,24 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

Çalışmalarda, liç amonyaklı ortamda gerçekleştirilmiştir. pH tamponu sağlamak amacıyla $(NH_4)_2SO_4$ kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle uygun amonyak / amonyum sülfat oranı belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra, liç parametrelerinin belirlenmesi için, karıştırma hızının, sıcaklığın, katı oranının ve oksijen miktarının etkisi araştırılmıştır. Gezegensel değirmen şartlarının etkisini belirlemek için, öğütme süresi, değirmen dönüş hızı, bilye-partikül oranı ve öğütme haznesi doluluk oranının etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, kuru mekanokimyasal aktivasyon, kuru ve yaş mekanik aktivasyon ve farklı pH tamponlarının (amonyum karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) ve amonyum nitrat (NH_4NO_3)) bakır çözünmesine etkisi araştırılmıştır.

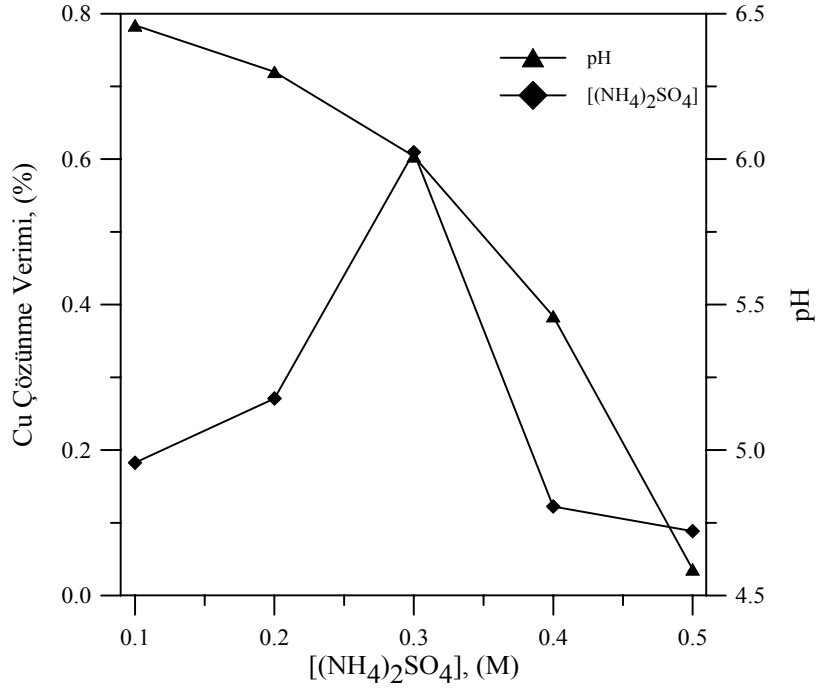
4.3.2. Bulgular

4.3.2.1. Amonyak / amonyum sülfat oranının belirlenmesi

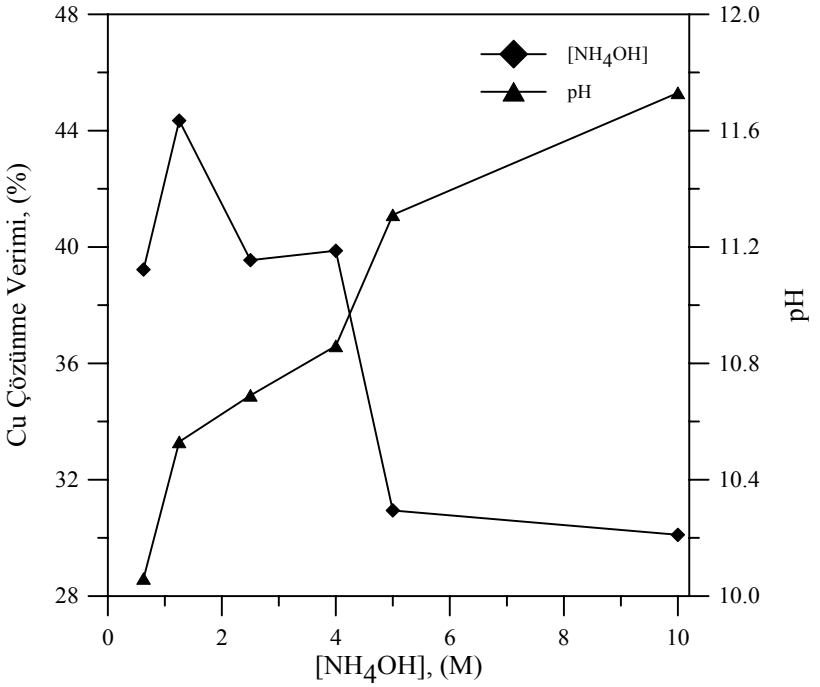
NH_4OH ve $(NH_4)_2SO_4$ derişiminin etkisini araştırmak amacıyla, liç işlemi 400 dev/dak, 50 ºC sıcaklığında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava verilerek, 240 dakika liç süresi ve gezegensel değirmen ise 300 dev/dk dönüş hızı, 5,3:1 bilye-partikül oranı, 5 g $CuFeS_2$, 120 dakika öğütme süresi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 0,1 - 0,5 M $(NH_4)_2SO_4$ ve 0,625 - 10 M NH_4OH derişimleri aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de ve Şekil 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Amonyum sülfat ve amonyak derişiminin bakır çözünmesine etkisi.

	$[(NH_4)_2SO_4]$ (M)					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	
Cu (%)	0,64	0,96	2,15	0,43	0,31	
pH	6,46	6,3	6,01	5,46	4,59	
	$[NH_4OH]$ (M)					
	0,625	1,25	2,5	4	5	10
Cu (%)	39,22	44,34	39,54	39,94	30,94	30,10
pH	10,06	10,53	10,69	10,86	11,31	11,73



(a)



(b)

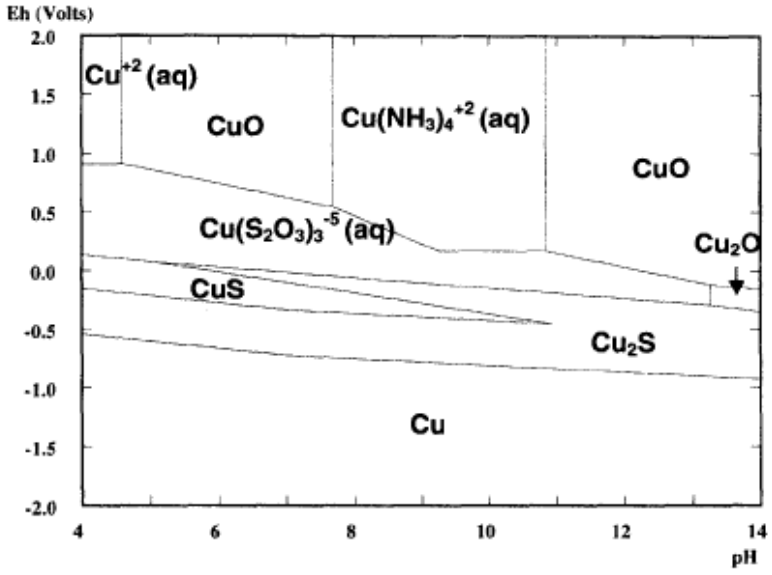
Şekil 4.5. Amonyum sülfat (a) ve amonyak (b) derişiminin bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5'in incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir;

i) $(NH_4)_2SO_4$ derişimi 0,1 - 0,3 M aralığında arttıkça Cu çözünme verimi de artmaktadır. 0,3 M'ın üzerindeki derişim değerlerinde, artan derişim ile Cu

çözünme verimi azalmaktadır. Artan $(NH_4)_2SO_4$ derişimi ile pH azalmaktadır. pH 6 dan küçük değerlerde, artan $(NH_4)_2SO_4$ derişimi ile Cu çözünme verimi azalmaktadır. Çözünen Cu'ın oksitlenerek CuO halinde çökeldiği düşünülebilir. Çünkü, Alymore ve Muir (2000) yılında yaptıkları Eh-pH diyagramında CuO'in pH 5 - 8 aralığında ve pH > 11 değerlerde oluştuğu verilmektedir (Şekil 4.6).

ii) 0,625 ve 1,25 M NH_4OH derişimi arasında Cu çözünme verimi belirgin bir şekilde artarken, 1,25 M'ın üzerindeki derişimlerde artan NH_4OH derişimi ile azalmaktadır. 2,5 ve 4 M NH_4OH derişimi ile 5 ve 10 M NH_4OH derişimlerinde, ulaşılan Cu çözünme verimi değerleri birbirlerine yakın ve sırasıyla % 39,54; 39,94; 30,94 ve 30,10'dur. CuO, yaklaşık pH 11'den büyük olan değerlerde oluşmaktadır (Alymore ve Muir, 2000). Aynı NH_4OH derişimlerinde yapılan pH ölçümleri 10,69 ile 11,73 arasında değişmektedir. Şekil 4.6'dan da görülebileceği gibi ölçülen pH aralığında CuO oluşmaktadır.



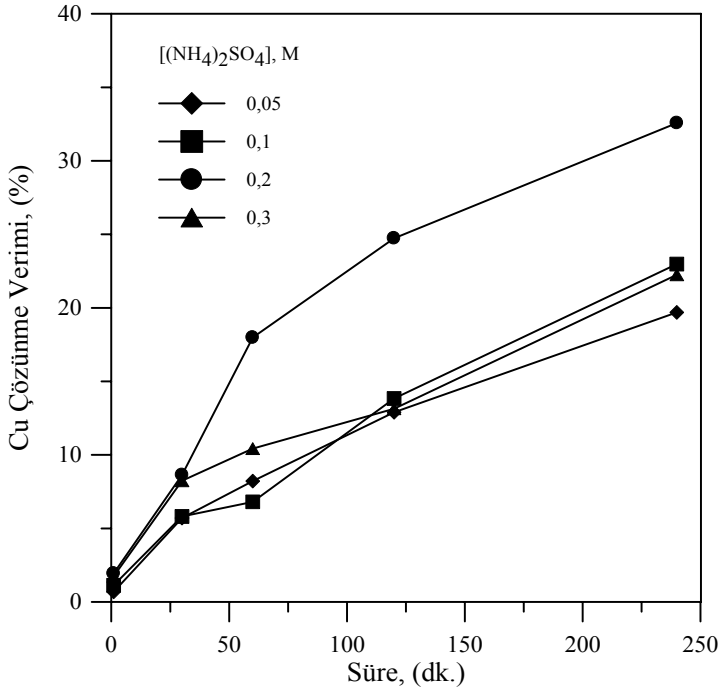
Şekil 4.6. Eh-pH diyagramı (Alymore ve Muir, 2000).

Amonyak / amonyum sülfat oranının belirlenmesi için, $(NH_4)_2SO_4$ derişimi en yüksek bakır çözünme verimine ulaşılan 0,3 M; NH_4OH derişimi de 1,25 M NH_4OH olarak seçilmiştir.

Amonyak / amonyum sülfat oranının liç işlemine etkisini belirlemek amacı ile liç deneyleri 400 dev/dk, 50 ºC sıcaklığında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında, 1,25 M NH_4OH derişiminde, 9 L/dk hava verilerek ve gezegensel değirmen ise 300 dev/dk dönüş hızı, 5,3:1 bilye-partikül oranı, 5 g $CuFeS_2$, 120 dk öğütme süresi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 0,05; 0,1; 0,2 ve 0,3 M $(NH_4)_2SO_4$ derişimlerinde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4 ve Şekil 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sabit amonyak derişiminde, amonyum sülfat derişiminin bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	$(NH_4)_2SO_4$, (M)							
	0,05		0,1		0,2		0,3	
	Cu (%)	pH	Cu (%)	pH	Cu (%)	pH	Cu (%)	pH
1	0,68	10,52	1,13	10,41	1,93	10,11	1,74	10,08
30	5,70	10,50	5,81	10,38	8,63	10,02	8,24	9,91
60	8,22	10,47	6,80	10,24	17,98	9,95	15,24	9,85
120	12,89	10,35	13,83	10,12	24,73	9,88	21,13	9,78
240	19,68	10,16	22,98	9,94	32,57	9,66	22,24	9,42



Şekil 4.7. Sabit amonyak derişiminde, amonyum sülfat derişiminin bakır çözünmesine etkisi.

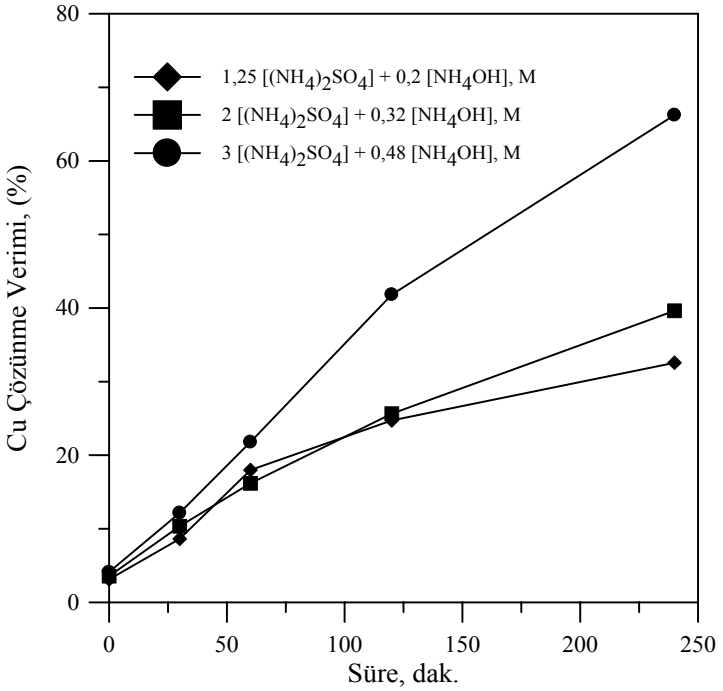
Çizelge 4.9 ve Şekil 4.7 incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır,

i) 0,05 - 0,2 M $(NH_4)_2SO_4$ derişimi aralığında artan $(NH_4)_2SO_4$ derişimi ile Cu çözünme verimi artarken 0,2 M üzerindeki değerde azalmaktadır. Örneğin 0,05 $(NH_4)_2SO_4$ derişimi için Cu çözünme verimi % 19,68 iken, 0,2 M derişiminde ise bu değer % 32,57'ye ulaşmaktadır. 0,3 M $(NH_4)_2SO_4$ derişiminde ise % 22,24 dür.
ii) Çözelti içerisinden NH_4OH'ın Cu ile tepkimesini gerçekleştirerek $Cu(NH_3)_4^{+2}$ oluşturmak amacıyla, $(NH_4)_2SO_4$ ile tamponlamaya gidilmiş ve pH yaklaşık 10,5 - 9,5 aralığında tamponlama gerçekleştirilmiştir. İlk 120 dakika için 0,2 ve 0,3 M $(NH_4)_2SO_4$ derişimlerinde Cu çözünme veriminde belirgin bir fark yokken, 240 dakikanın sonunda ulaşılan Cu çözünme verimi 0,3 M $(NH_4)_2SO_4$ derişiminde daha düşük olduğu gözlenmiştir.
iii) Optimum $(NH_4)_2SO_4$ derişiminin 0,2 M olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, amonyak / amonyum sülfat oranı 6,25 olarak bulunmuştur.

Amonyak / amonyum sülfat oranını 6,25 tutarak farklı derişimlerde; aynı liç ve değirmen şartlarında deneyler yapılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda gezegensel değirmene 0,2 M $(NH_4)_2SO_4$ ilave edilmiştir. Bu derişim değerinin üzerindeki $(NH_4)_2SO_4$ miktarı ise, aradaki derişim değeri farkı kadar olan $(NH_4)_2SO_4$ liç işleminden önce ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Aynı amonyak / amonyum sülfat oranı ile artan derişim değerlerinin bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	0,2 M $(NH_4)_2SO_4$ 1,25 M NH_4OH		0,32 M $(NH_4)_2SO_4$ 2 M NH_4OH		0,48 M $(NH_4)_2SO_4$ 3 M NH_4OH	
	Cu (%)	pH	Cu (%)	pH	Cu (%)	pH
1	1,93	10,11	2,32	10,14	2,72	10,19
30	8,63	10,02	10,36	10,12	12,15	10,18
60	17,98	9,95	16,18	10,04	21,80	10,09
120	24,73	9,88	25,63	9,94	41,83	9,97
240	32,57	9,66	39,64	9,73	66,24	9,75



Şekil 4.8. Aynı amonyak / amonyum sülfat oranı ile artan derişim değerlerinin bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.8 incelendiğinde anlaşılacağı gibi, artan derişim değerleri ile bakır çözünme verimi artmaktadır. 240 dakikalık bir liç işlemi sonunda, 1,25 M NH_4OH / 0,2 M $(NH_4)_2SO_4$ oranında bakır çözünme verimi % 32,57 iken; 3 M NH_4OH / 0,48 M $(NH_4)_2SO_4$ oranında % 66,24'dür. Diğer parametrelerin belirlenmesi için 3 M NH_4OH / 0,48 M $(NH_4)_2SO_4$ oranı seçilmiştir.

4.3.2.2. Liç şartlarının belirlenmesi

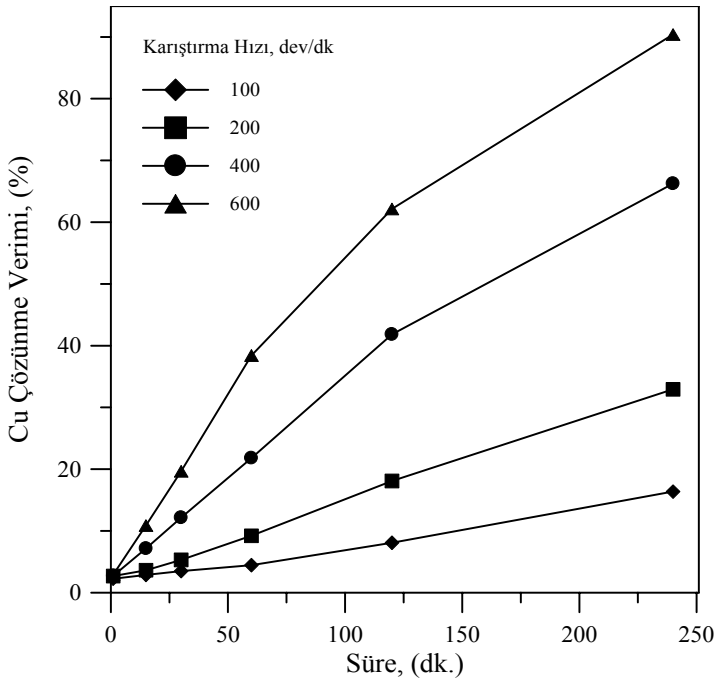
Liç şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, gezegensel değirmen şartları sabit tutulmuştur. Değirmen şartları, 300 dev/dk dönüş hızı, 5,3:1 bilye-partikül oranı, 0,48 M $(NH_4)_2SO_4$'ın 0,2 M'ı ile 5 g $CuFeS_2$ (% 45 öğütme hücresi doluluk oranı) gezegensel değirmene beslenerek, 120 dakika öğütme süresi ile 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır. Gezegensel değirmende öğütme işleminin ardından liç deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.2.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri

Karıştırma hızının $CuFeS_2$'den Cu çözünmesine olan etkisini araştırmak amacıyla, 50 ºC sıcaklığında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava verilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 100, 200, 400 ve 600 dev/dk karıştırma hızı aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	100 dev/dk	200 dev/dk	400 dev/dk	600 dev/dk
1	2,26	2,69	2,72	2,89
15	2,87	3,63	7,15	10,87
30	3,49	5,32	12,15	19,65
60	4,45	9,21	21,80	38,41
120	8,09	18,09	41,83	62,14
240	16,37	32,92	66,24	90,40



Şekil 4.9. Karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.6 ve Şekil 4.9 incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür;

i) Artan karıştırma hızı ile Cu çözünme hızı belirgin bir şekilde artmaktadır. Örneğin, 240 dakikalık bir liç işlemi sonucunda 100 dev/dk karıştırma hızında % 16,37 Cu çözünmesi gerçekleşirken, 600 dev/dk karıştırma hızında bu değer % 90,40'dır.
ii) 600 dev/dk karıştırma hızında ilk 60 dk da Cu çözünme hızı artarak devam ederken; 60 dk üzerinde bakır çözünme hızında yavaşlama gözlenmiştir. Aynı durum, 200 dev/dk karıştırma hızında 120 dk üzerinde de gözlenmektedir. Bakır çözünmesindeki azalma, çözeltideki amonyak konsantrasyonunun düşmesiyle izah edilebilir. Örneğin 600 dev/dk ilk 60 dk için pH değerleri 10,23 ile 10,18 arasında iken; 120 ve 240 dk için sırasıyla 10,01 ve 9,81 olarak ölçülmüştür. 400 dev/dk için pH değerleri ise ilk 120 dk 10,19 ile 10,09 arasında iken; 240 dk için 9,75'tir.

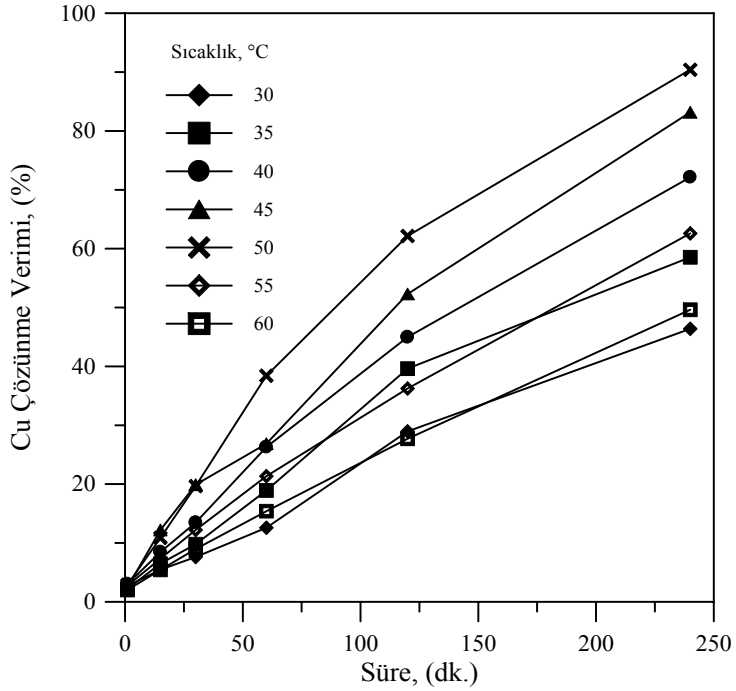
Diğer liç şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde 600 dev/dk karıştırma hızı seçilmiştir.

4.3.2.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri

Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisini araştırmak amacı ile 600 dev/dk karıştırma hızında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava verilerek 30 - 60 °C aralığında deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme verimi, (%)						
	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
1	2,70	2,19	3,01	2,45	2,89	2,72	2,01
15	5,44	6,47	8,46	12,20	10,87	7,35	5,42
30	7,59	9,78	13,46	19,89	19,65	12,19	8,97
60	12,58	18,91	26,29	26,86	38,41	21,32	15,39
120	28,94	39,61	44,96	52,30	62,14	36,23	27,69
240	46,38	58,52	72,15	83,19	90,40	62,59	49,61



Şekil 4.10. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.10'un incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir;

i) 30 - 50°C aralığında artan sıcaklık ile birlikte Cu çözünme hızı da artmaktadır. 240 dk bir liç işlemi sonucunda, 30°C'de Cu çözünme verimi % 46,38 iken; 50°C'de ise % 90,40'tır.

ii) 55 - 60°C'de Cu çözünme veriminin azaldığı Çizelge 4.7 ve Şekil 4.10' dan açıkça görülmektedir. 240 dakika sonunda yapılan pH ölçümü sonuçları

sırasıyla 9,08 ve 8,05'dir. Ölçülen pH değerleri çözelti içerisindeki NH_4OH derişiminin azaldığını göstermektedir.

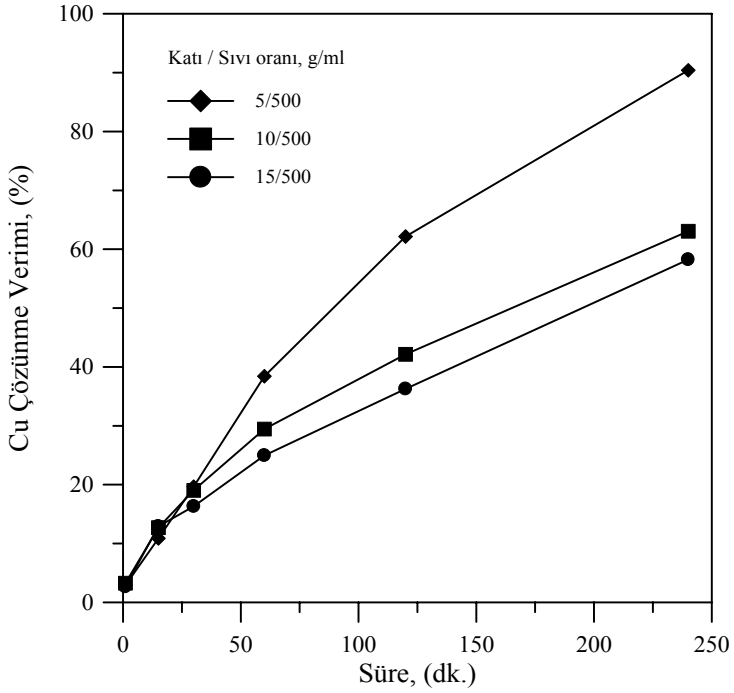
Diğer deney şartlarının belirlenmesi için yapılan liç deneylerinde 50 °C sıcaklığı seçilmiştir.

4.3.2.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri

Katı/sıvı oranının etkisini araştırmak amacı ile 600 dev/dk karıştırma hızında, 50 °C sıcaklığında, 9 L/dk hava verilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı oranını belirlemek için 80 ml değirmen hacmi de göz önünde tutularak, deneyler 5/500; 10/500 ve 15/500 g/ml katı/sıvı oranında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme verimi, (%)		
	5/500 g/ml	10/500 g/ml	15/500 g/ml
1	2,89	3,25	2,64
15	10,87	12,69	12,91
30	19,65	19,03	16,29
60	38,41	29,45	24,95
120	62,14	42,14	43,26
240	90,40	63,04	58,25



Şekil 4.11. Katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi.

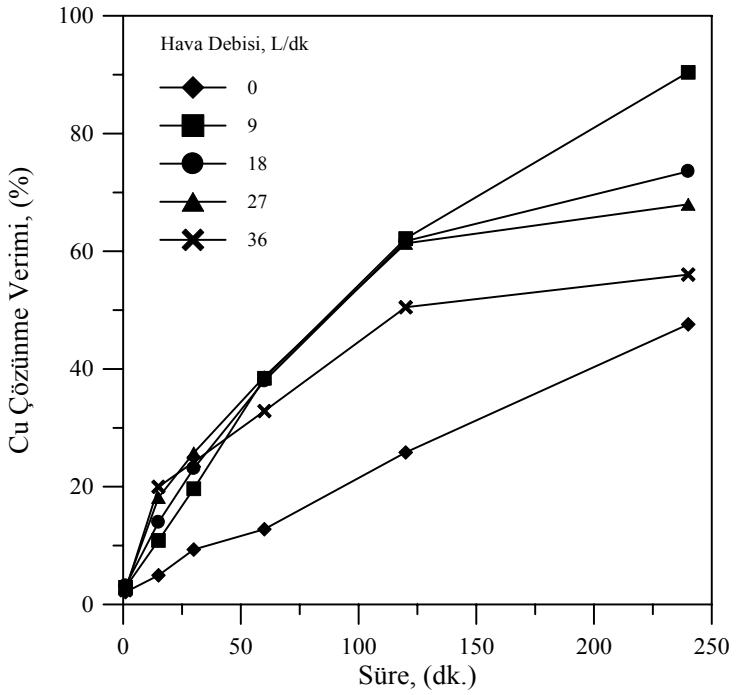
Çizelge 4.8 ve Şekil 4.11'in incelenmesinden anlaşılacağı gibi, katı/sıvı oranı arttıkça Cu çözünmesi azalmaktadır. 240 dakikalık bir liç işlemi sonunda 5/500 g/ml katı/sıvı oranında elde edilen Cu çözünmesi % 90,40 iken 15/500 g/ml katı/sıvı oranında bu değer % 58,25'dir. Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 5/500 g/ml katı/sıvı oranı seçilmiştir.

4.3.2.2.4. Hava debisinin etkisi deneyleri

Hava debisinin Cu çözünme hızına olan etkisini araştırmak amacı ile 600 dev/dk karıştırma hızında, 50 °C sıcaklığında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında deneyler yapılmıştır. 0, 9, 18, 27 ve 36 L/dk olmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Hava debisinin bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme verimi, (%)				
	0 L/dk	9 L/dk	18 L/dk	27 L/dk	36 L/dk
1	2,09	2,89	3,17	2,76	2,41
15	4,95	10,87	13,96	18,14	19,97
30	9,32	19,65	23,10	25,74	24,20
60	12,77	38,41	37,96	38,67	32,84
120	25,81	62,14	61,73	61,34	50,47
240	47,58	90,40	73,58	67,97	56,05



Şekil 4.12. Hava debisinin bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.14 ve Şekil 4.12'den aşağıdaki sonuçlara varılması mümkündür;

i) İlk 120 dk için 9 - 27 L/dk hava ilavesi için ulaşılan Cu çözünme verimleri birbirlerine çok yakındır ve sırasıyla % 62,14; 61,73 ve 61,34. Ama 240 dk sonundaki liç işleminde 9 L/dk hava ilavesi için ulaşılan Cu çözünme verimi % 90,40 iken; 18 - 27 L/dk Cu çözünmesi sırasıyla % 73,58 ve 67,97'dir. 36 L/dk hava ilavesinde ise 30 dk'nın üzerindeki sürelerde Cu çözünme veriminde azalma gözlenmektedir.

ii) 240 dk sonucunda ölçülen pH değerleri sırasıyla 7,86; 9,81; 9,13; 9,07 ve 8,56'dır. pH'daki azalma çözelti içerisindeki NH_4OH derişiminin artan oksijen miktarı ile azaldığını göstermektedir.

Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 9 L/dk hava ilavesi seçilmiştir.

4.3.2.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi

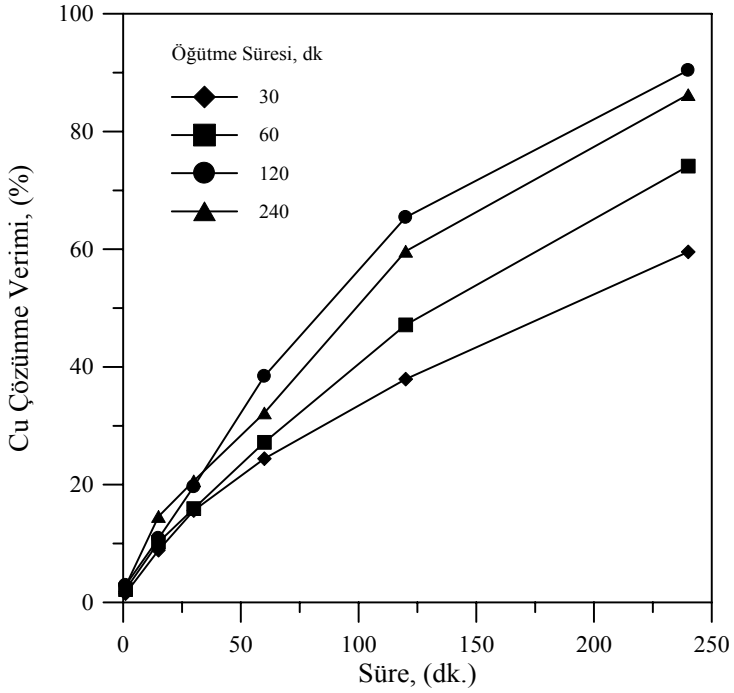
Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, yukarıda belirlenen liç şartları sabit tutulmuştur. 600 dev/dk karıştırma hızı, 50 °C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava verilerek ve 3 M NH_4OH ilave edilerek liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. 0,48 M $(NH_4)_2SO_4$'ın 0,2 M'ı ile 5 g $CuFeS_2$ (% 45 öğütme hücresi doluluk oranı) gezegensel değirmene beslenerek ve 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır. Arta kalan derişim miktarı kadar $(NH_4)_2SO_4$ liç işlemine ilave edilmiştir.

4.3.2.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri

Gezegensel değirmen öğütme süresinin Cu çözünme hızına etkisini araştırmak amacı ile 300 dev/dk dönüş hızı, 5,3:1 bilye-partikül oranı ve % 45 öğütme hücresi doluluk oranında deneyler 30, 60, 120 ve 240 dk öğütme süreleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10 ve Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. Gezegensel değirmen öğütme süresinin bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme verimi, (%)			
	30 dk	60 dk	120 dk	240 dk
1	1,49	2,16	2,89	2,76
15	8,86	10,22	10,87	14,59
30	15,60	15,92	19,65	20,62
60	24,41	27,18	38,41	32,17
120	37,93	47,14	62,14	59,65
240	59,55	74,12	90,40	86,28



Şekil 4.13. Gezegensel değirmen öğütme süresinin bakır çözünmesine etkisi.

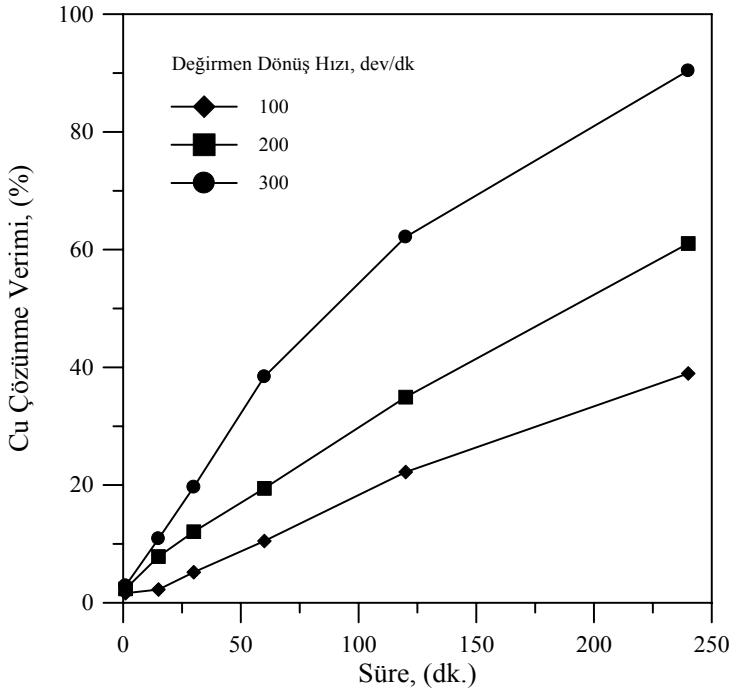
Diğer değirmenlerde olduğu gibi gezegensel değirmende de önemli parametrelerden biri öğütme süresidir. Çizelge 4.10 ve Şekil 4.13'ün incelenmesinden anlaşılacağı gibi, gezegensel değirmenin dönüş süresi arttıkça bakır çözünmeside 120 dk'ya kadar artmaktadır. 120 dk üzerinde yapılan öğütme işleminde ise Cu çözünme verimi hemen hemen 120 dk ile birbirlerine yakındır. Örneğin, 240 dk bir liç işleminden sonra 120 dk öğütme süresi için Cu çözünme verimi % 90,40 iken 240 dk için bu değer % 86,28 dir. 120 dk öğütme süresi, diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için baz alınmıştır.

4.3.2.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri

Deneyler 100, 200 ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızlarında ve 5,3:1 bilye-partikül oranı, % 45 öğütme hücresi doluluk oranı ve 120 dk'lık öğütme süresi şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Gezegensel değirmen dönüş hızının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme verimi, (%)		
	100 dev/dk	200 dev/dk	300 dev/dk
1	1,63	2,36	2,89
15	2,25	7,85	10,87
30	5,20	12,08	19,65
60	10,50	19,42	38,41
120	22,21	34,93	62,14
240	38,96	61,05	90,40



Şekil 4.14. Gezegensel değirmen dönüş hızının bakır çözünmesine etkisi.

Gezegensel değirmen dönüş hızı diğer önemli parametredir. Uygun öğütme süresi seçimi ile değirmen içerisinde aktive olacak olan mineral uygun değirmen dönüş hızıyla kırılma ve kaynaşma zamanına ihtiyaç duymaktadır. Eğer fazla bir hızda öğütme gerçekleşirse, sürtünmenin etkisiyle oluşan sıcaklığın artışı ile aşırı doymuş katı çözeltiler veya öğütme sırasında oluşan yarı-kararlı fazların ayrışması gerçekleşebilir (Kaloshkin ve ark., 1997). Çizelge 4.11 ve Şekil 4.14 incelendiğinde, artan değirmen dönüş hızı ile Cu çözünme verimi de artmaktadır. 100 ve 200 dev/dk

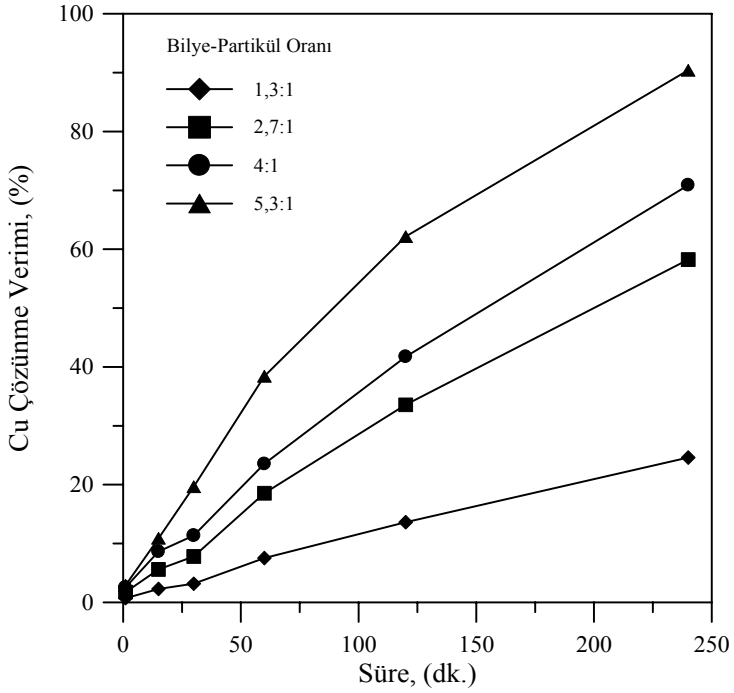
Cu çözünme verimi artan bir hızda devam etmektedir. 300 dev/dk dönüş hızında ise, ilk 60 dk Cu çözünme verimi artan bir hızda, 60 dk sonra azalan bir hızda devam etmektedir. Diğer şartların tespiti için yapılan deneylerde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı seçilmiştir.

4.3.2.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri

Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının etkisi deneyleri 1,3:1; 2,7:1; 4:1 ve 5,3:1 oranlarında 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, % 45 öğütme hücresi doluluk oranı ve 120 dk'lık öğütme süresi şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17 ve Şekil 4.15'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme verimi, (%)			
	1,3:1	2,7:1	4:1	5,3:1
1	0,71	1,74	2,54	2,89
15	2,27	5,60	8,64	10,87
30	3,16	7,80	11,36	19,65
60	7,52	18,54	23,52	38,41
120	13,61	33,56	41,75	62,14
240	24,59	58,24	70,89	90,40



Şekil 4.15. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının bakır çözünmesine etkisi.

Bilye - partikül oranı ne kadar doğru seçilirse öğütme süresi, hücre içerisinde etkin öğütme yapılabilirliği ve istenilen ürünü kısa zamanda elde edilmesi için çok önemlidir (Forrester ve Schaffer, 1995). Bir çok araştırmacı tarafından bilye - partikül oranı 1:1 ve 220:1 aralığında kullanılmıştır (Benjamin, 1990; Varga ve Beke, 1996). Çizelge 4.12 ve Şekil 4.15 incelendiğinde, artan bilye miktarı ile Cu çözünme verimi de artmaktadır. 5,3:1 oranında en yüksek Cu çözünme verimi değeri olan % 90,40'a ulaşılmıştır. Diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için 5,3:1 bilye - partikül oranı seçilmiştir.

4.3.2.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresinin doluluk oranının etkisi deneyleri

Öğütme hücresinin doluluk oranının etkisi deneylerinde 30 adet bilyenin hacmi 17 ml olarak hesaplanmıştır. öğütme hücresinin doluluk oranının etkisini araştırmak amacıyla, 5 g $CuFeS_2$ ve 0,2 M (13,214 g) $(NH_4)_2SO_4$ oranı sabit tutularak 80 ml zirkonyum oksit öğütme hücresine beslenen toplam malzeme miktarı oranı değiştirilmemiştir. Kullanılan malzeme miktarı ve hacimleri Çizelge 4.13'de verilmiştir. (Liç işlemi için hazırlanan amonyak çözelti konsantrasyonu artan $CuFeS_2$ konsantre miktarına göre arttırılmış ve azaltılmıştır.)

Çizelge 4.13. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri.

$CuFeS_2$	1,25 g	2,5 g	5 g	7,5 g	10 g
$(NH_4)_2SO_4$	3,29 g	6,58 g	13,214 g	19,74 g	26,32 g
$CuFeS_2 + (NH_4)_2SO_4$	2,15 ml	4,31 ml	8,65 ml	12,92 ml	17,23 ml
Distile su	2,5 ml	5 ml	10 ml	15 ml	20 ml

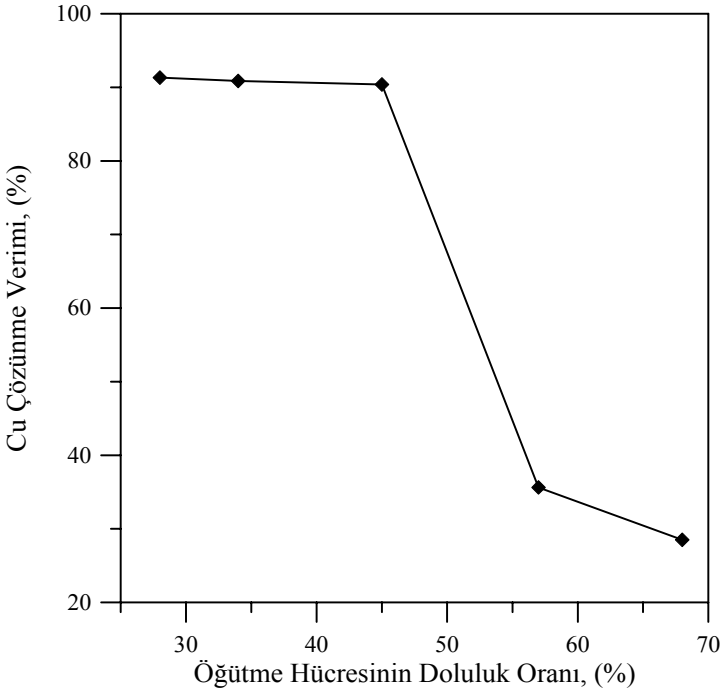
($CuFeS_2$ ve $(NH_4)_2SO_4$ yoğunluğu sırasıyla 4,24 ve 1,77 g/cm^3)

Değirmene beslenen toplam malzeme hacmi ile bilye hacmi, toplam öğütme hücre hacmine oranlandığında yaklaşık olarak % 27, 33, 45, 56 ve 68 olarak bulunmuştur. 300 dev/dk dönüş hızı, 5,3:1 bilye - partikül oranı ve 120 dk'lık öğütme süresi şarlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme verimi, (%)				
	% 27	% 33	% 45	% 56	% 68
1	4,36	3,47	2,89	2,17	1,09
15	29,19	16,55	10,87	6,38	3,70
30	42,91	24,44	19,65	9,81	4,86
60	62,48	43,60	38,41	21,45	11,08
120	82,12	74,58	62,14	26,43	20,04
240	93,34	91,87	90,40	35,62	28,50

240 dk için elde edile Cu çözünme verimi değerlerine karşılık öğütme hücresi doluluk oranı grafiği çizilmiş ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının bakır çözünmesine etkisi.

Bilyeler tarafından parçacıklara etkiyen çarpma kuvvetinin oluşması için hazne içerisinde yeterli bir boşluğa ihtiyaç vardır. Kimi araştırmacılar haznenin % 50 sini boş bırakırken; kimi araştırmacılarda % 10 ile 30 arasındaki doluluk oranıyla en etkin öğütmeyi yapmışlardır (Suryanarayana, 2001; Fritsch, 2009). Şekil 4.16'dan da açıkça görülebileceği gibi % 45 öğütme hücresinin doluluk oranının üzerinde Cu çözünme verimi azalmaktadır. % 56 ve 68 değirmen şarj oranlarında malzeme efektif olarak öğütülemediği için Cu çözünme veriminde büyük bir azalma gözlenmiştir. % 45 öğütme hücresi doluluk oranı optimum değer olarak seçilmiştir.

4.3.3. $CuFeS_2$'nin çözünmesi

Amonyaklı ortamda çoğu elementler amonyakla kompleks oluştururlar. Bakır bunlardan en çok bilinenidir. Çinko da, bakırda olduğu gibi amonyakla kompleks oluşturabilmektedir. Amonyak, sulu ortamda aşağıdaki tepkimeyi verir;

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad K_{25°C} = 1{,}78x10^{-5} \tag{4.2}$$

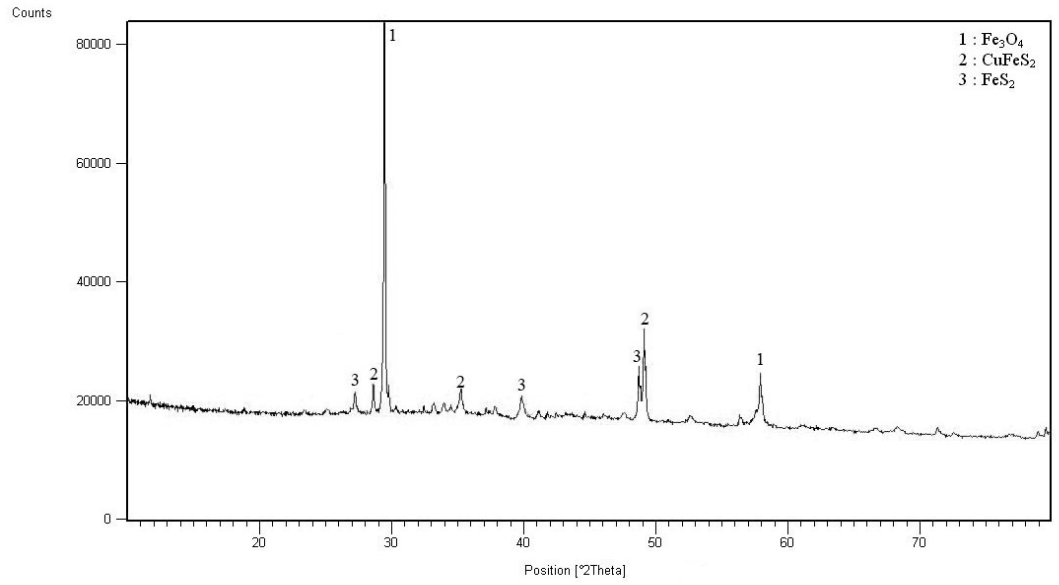
Eşitlik (4.2)'de görüldüğü gibi amonyak sulu ortamın pH'ını artırmaktadır. Oksijenin varlığında amonyak, bazı elementleri çözüp kompleks oluşturmaktadır.

Kalkopiritin amonyaklı ortamdaki liç işlemi aşağıdaki tepkimeye göre gerçekleşmektedir. Tepkimelerde yer alan oksijen ortamda çözünmüş olan oksijendir (Canbazoğlu ve Girgin, 2001; Guan ve Han, 1997).

$$2CuFeS_2 + 16NH_3 + 17/2O_2 + (n+2)H_2O \rightarrow Cu(NH_3)_4SO_4 + 2(NH_4)SO_4 + Fe_2O_3.nH_2O \quad (4.3)$$

$$CuFeS_2 + 4NH_3 + 17/4\ O_2 + 2OH^- \rightarrow Cu(NH_3)_4^{+2} + ½Fe_2O_3 + 2SO_4^{-2} + H_2O \quad (4.4)$$

$CuFeS_2$ ile amonyak liçinde pH dengesini (tamponunu) sağlamak için $(NH_4)_2SO_4$ değirmene ve çözeltiye ilave edilmiştir. 120 dk öğütme süresinde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızında, 5,3:1 bilye-partikül oranında ve % 45 öğütme hücresinin doluluk oranında ve 600 dev/dk karıştırma hızı, 50°C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava ilave edilerek 240 dk'lık bir liç işleminden sonra elde edilen keke XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. 240 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları.

Şekil 4.17'den de görüleceği gibi kek, $CuFeS_2$ ve manyetit (Fe_3O_4) içermektedir. İçerisinde az miktarda da pirit (FeS_2) bulunmaktadır. XRD sonuçlarına göre toplam tepkime aşağıdaki şekilde ilerlemektedir.

$$4CuFeS_2 + 6NH_4OH + (NH_4)_2SO_4 + 17/2O_2 \rightarrow 4Cu(NH_3)_2SO_4 + Fe_3O_4 + FeS_2 + 7H_2O + 3S^0 \quad (4.5)$$

4.3.4. Çözünme Kinetiği

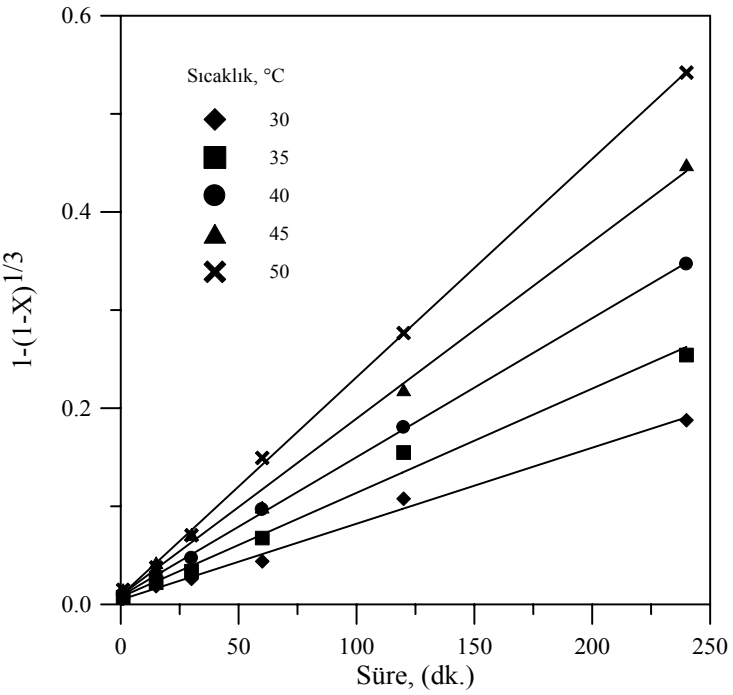
Bölüm 3.3'de verilen Küçülen Çekirdek Modellerinden, kimyasal kinetik ve ürün tabakasından difüzyon modelleri, sıcaklığın Cu çözünmesine olan etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlara uygulanmıştır. Amaç, $CuFeS_2$ mineralinden Cu çözünmesinin ortam şartlarından nasıl etkilendiğini ortaya koymaktır. Liç işlemi sonucunda elde edilen sonuçların hangi modele uyduğunun tespiti amacıyla, reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edildiği durum için,

$$1 - (1-X)^{1/3} = k_r t \quad (4.6)$$

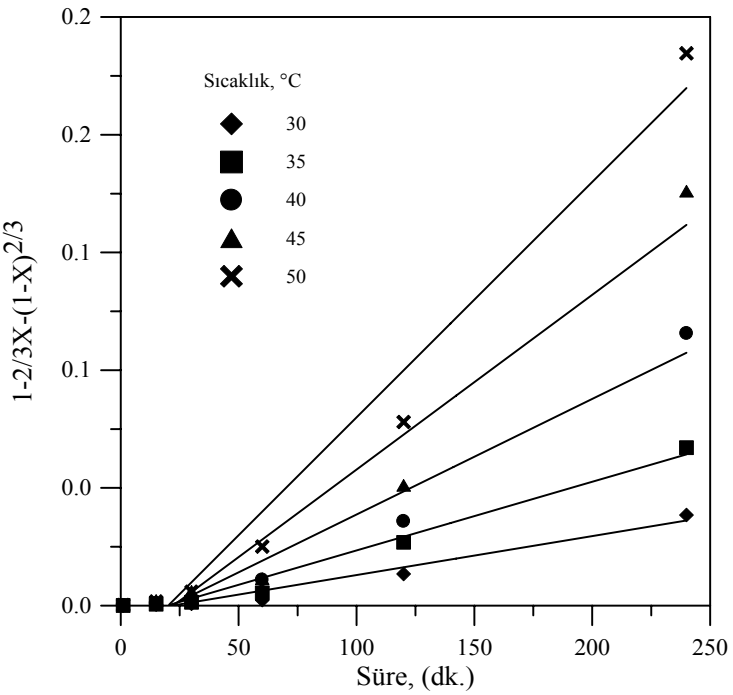
reaksiyonun ürün tabakasından difüzyonla kontrol edildiği durum için,

$$1 - 2/3X - (1- X)^{2/3} = k_d t \quad (4.7)$$

eşitlikleri kullanılmıştır. Eşitliklerde yer alan X, bakırın herhangi bir andaki dönüşüm kesri olup, ekstraksiyon veriminin yüze bölünmesi ile elde edilir. T, k_r ve k_d sırasıyla, dakika olarak liç zamanını, dakika^{-1}olarak görünür hız sabitini ifade etmektedir. Deneysel olarak elde edilen verilerin eşitliklere uygulanarak süreye (t) karşı grafiğe geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğimleri görünür hız sabitlerini verir. Aynı doğrunun korelasyon katsayısına bakılarak çözünmeyi temsil eden en uygun model belirlenmektedir. Kalkopirit konsantresi için her bir sıcaklıkta kimyasal kontrollü ve difüzyon kontrolü durumlar için elde edilen model grafikleri Şekil 4.18 ve 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.18. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi: Kimyasal reaksiyon modeli.



Şekil 4.19. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi: Difüzyon modeli.

Çeşitli sıcaklık değerleri için Şekil 4.18 ve 4.19'da elde edilen her bir çözünme modelleri için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi : Kinetik modeller ve her bir kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

Sıcaklığın Etkisi (°C)	Kimyasal Model $(1-(1-X)^{1/3})$		Difüzyon Modeli $(1-2/3X-(1-X)^{2/3})$	
	Hız Sabiti $(k_r)x10^{-3}$	Korelasyon Katsayısı (R^2)	Hız Sabiti $(k_d)x10^{-3}$	Korelasyon Katsayısı (R^2)
30	0,768	0,993	0,132	0,961
35	1,063	0,989	0,233	0,973
40	1,416	0,999	0,393	0,959
45	1,815	0,996	0,594	0,947
50	2,235	0,999	0,801	0,968

Şekillerden (4.18 ve 4.19) ve Çizelge 4.15'den görülebileceği gibi 30 ile 50 °C sıcaklık aralığında $CuFeS_2$'den Cu çözünmesinin kimyasal modele uyduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.20'den görüldüğü gibi Cu çözünme hızı 20 ile 40 °C aralığında artmaktadır. Sıcaklık ile hız sabiti değerleri arasındaki ilişki üssel bir ilişki olup, bilindiği gibi hız sabitleri ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde tarif eden eşitlik aşağıda verilen Arrhenius eşitliğidir.

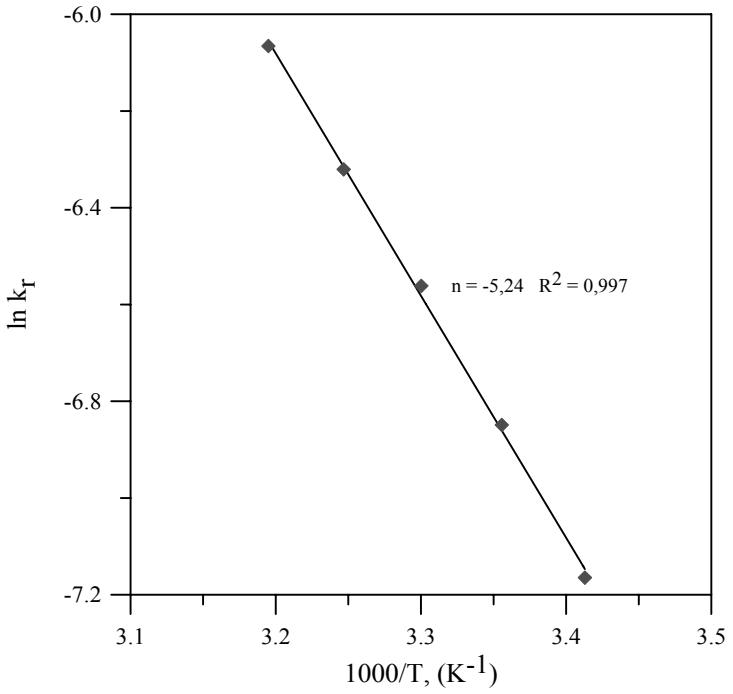
$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Burada; k, hız sabitini (dk^{-1}); A, freakans sabiti olarak da bilinen Arrhenius sabitini; Ea, aktivasyon enerjisini (J/mol); R, ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K) ve T de sıcaklığı (K) göstermektedir. Bu eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınarak $1/T$'ye karşı ln k_d grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi $-Ea/R$'ye eşit olmaktadır. $-Ea/R$'den amonyum sülfat ile tamponlanmış amonyaklı ortamda kalkopiritten bakır çözündürülmesi için aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Bu çalışma için elde edilen Arrhenius grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir. 20 - 40 °C sıcaklık aralığında elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 43,56 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çözünme kinetiğinin difüzyon ile kontrol edildiği sistemlerde Ea ~ 20 kj/mol iken Ea'ın kimyasal olarak kontrol edildiği proseslerde > 40 kj/mol oluğunu Shon ve

Wadsworth (1979) bildirmiştir. Hesaplanan bu değer (43,56 kJ/mol) kimyasal model ile kontrol edilen sistemler için uygun olduğu görülmektedir.

Beckstead ve Miller (1977) amonyaklı ortamda yaptıkları çalışmada, kimyasal reaksiyon modeli için aktivasyon enerjisini yaklaşık 50 kj/mol olarak hesaplamışlardır. Charles ve Han (1977) I_2 ve NH_4 çözeltisinde $CuFeS_2$'den Cu çözünmesine olan etkisini araştırmışlardır. Yapılan kinetik incelemenin sonucunda $CuFeS_2$'den Cu çözünmesinin difizyon modeline uyduğunu ve aktivasyon enerjisinide 30,3 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Ekmekyapar ve Oya (2003) amonyum klorürle yapmış oldukları liç işleminde, Ea:71 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Amonyak-amonyum karbonat çözeltileri ile yapılan malahit liçinde, aktivasyon enerjisini Künkül ve ark. (1994) 22 kJ/mol; Bingöl ve ark. (2005) 15 kJ/mol olarak bulmuşlardır.



Şekil 4.20. Arrhenius grafiği.

4.3.5. Farklı öğütme koşullarının bakır çözünme hızına etkisi

Bu çalışmada kalkopirit mineralinin mekanokimyasal yöntemle, amonyaklı ortamda amonyum sülfat ile tamponlanarak atmosferik koşullarda çözündürebileceği ortaya konmuştur. Daha önceki yapılan liç çalışmalarında Beckstead ve Miller

(1977), Charles ve Han (1977), Ekmekyapar ve Oya (2003), Künkül ve ark. (1993); Bingöl ve ark. (2004) amonyağın bakır çözünmesine olan etkisini araştırmışlardır.

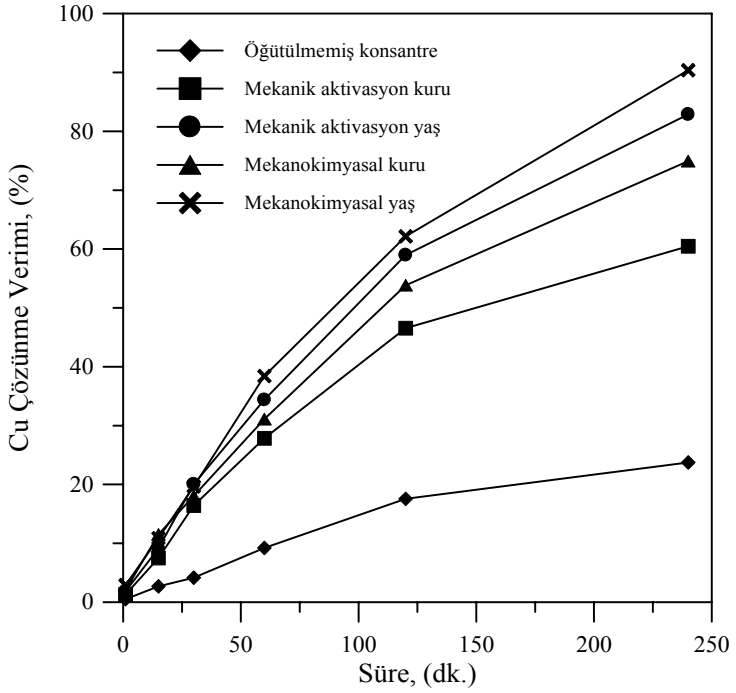
Minerallerin mekanik aktivasyonu günümüzdeki katı malzeme üretim tekniklerine önemli bir katkıda bulunmaktadır. Bu katkı pirometalurjide reaksiyon sıcaklığını düşürerek, hidrometalurjide liç hızını artırmakta ve liç süresini kısaltmaktadır (Baláž, 2000). Tkácová ve Baláž (1988) ferrik sülfat ile kalkopirit liçinin sıcaklık ve mineral yapısına duyarlılığını çalışmışlardır. Mekanik aktivasyon yapılan kalkopirit ile liç işleminin oldukça etkin olduğunu bulmuşlardır. Çözünme hızının artan yüzey ile kristal yapısınında azaldığını saptamışlardır. Mekanik aktivasyon yapılmış olan kalkopiritin liç işleminde, demir ve bakır çözünmesinde sadece kendine bağlı olarak ilerlediği yani zamanla oluşan elementel kükürt tabakasından etkilenmeden çözünmenin kendi başına ilerlediğini bulmuşlardır. Godočíkova ve ark. (2002) mekanik aktive edilmiş sülfürlerin yüzey oksidasyonlarının spektroskopisini çalışmışlardır. Çalışmalarında infrared, fourier transform ve X-ray spektroskopisi kullanmışlardır. Çalışmanın sonucunda sülfürlerin mekanokimyasal olarak yüzey oksidasyonunun azalma hızını FeS_2 > PbS > $CuFeS_2$ > ZnS sırasında bulmuşlardır. Tkáová ve ark. (1993) mekanik aktivasyon edilmiş Cu-Pb-Zn kompleks cevherinden bakırın selektif olarak kazanımını hidrojenperoksitli ortamda çalışmışlardır. Bakır kazanımının değirmende kalma süresi ile oluşan yeni yüzeylere ve bu yüzeyler ile reaktifin temasına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmalara karşılık mekanokimyasal yöntemle kalkopirit mineralinden bakır kazanımına yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu bölümde farklı öğütme koşullarında çözünme hızının nasıl etkilendiği konusunda bir değerlendirme ortaya konması amaçlanmıştır. Buradaki amaç, mekanik aktivasyon mu, mekanokimyasal öğütme mi ve öğütmenin en etkin gerçekleştiği ortam şartını tespit etmektir. Mekanik aktivasyon deneylerinde sadece $CuFeS_2$ konsantresi değirmene beslenmiştir. Değirmenden öğütülen malzemeye aktarılan stresin aynı kalması düşünülerek mekanokimyasal öğütmedeki malzeme miktarı (5 g $CuFeS_2$ + 13,214 g $(NH_4)_2SO_4$) sabit tutularak, 18,214 g $CuFeS_2$ konsantresi değirmene beslenmiştir. Aktive edilen $CuFeS_2$ konsantresinden 5 g alınarak liç işlemine $(NH_4)_2SO_4$ ve NH_4OH ile tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmalardan ele edilen optimum koşullara göre deneyler gerçekleştirilmiş ve elde

edilen sonuçlar Çizelge 4.16 ve Şekil 4.21'de verilmiştir. Orijinal konsantre ve mekanik aktivasyon yapılan deneylerde, mekanokimyasal yöntemde değirmene beslenen reaktif liç çözeltisine ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Böylece konsantre ile tepkimeye giren reaktif konsantrasyonu korunmuştur.

Çizelge 4.16. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında bakır çözünme hızının belirlenmesi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme Verimi, (%)				
	Kons.	Mekanik aktivasyon kuru	Mekanik aktivasyon yaş	Mekanokimyasal kuru	Mekanokimyasal yaş
1	0,49	1,19	1,74	2,06	2,89
15	2,68	7,49	9,16	11,51	10,87
30	4,14	16,41	20,04	18,04	19,65
60	9,21	27,83	34,38	31,09	38,41
120	17,54	46,54	58,95	53,84	62,14
240	23,73	60,46	83,87	74,93	90,40



Şekil 4.21. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında bakır çözünme hızının belirlenmesi.

Gezegensel değirmende yapılan mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal yöntemle öğütülen $CuFeS_2$ konsantreleri ile öğütülmemiş $CuFeS_2$ konsantresi deneylerinde, $CuFeS_2$'den Cu çözünme hızının zamanla azalan bir hızda artmaktadır. Öğütme işlemine tabi tutulmamış $CuFeS_2$ konsantresi ile yapılan 240 dk liçin sonucunda % 23,73'lük Cu çözünme verimine ulaşılmıştır.

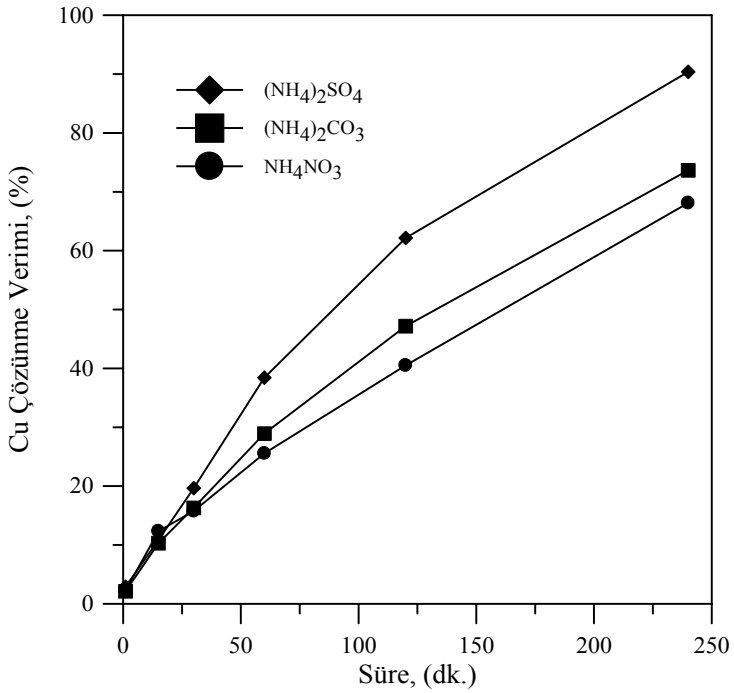
Gezegensel değirmende yapılan yaş öğütmenin kuru öğütmeye göre daha etkin olduğu Çizelge 4.16 ve Şekil 4.21'den görülmektedir. Kuru öğütmede, değirmen haznesinin kenarlarına ve bilyelerin üzerine öğütülmek istenilen numunenin yapışması söz konusudur. Numunenin yapışması, öğütme ile meydana gelen sıcaklık artışlarından meydana gelmektedir. Sıcaklık artışlarını önlemek için öğütme 15 dakika yapılıp, 15 dakika dinlendirilmiştir. Dinlendirme sırasında haznelerin içi açılmış ve değirmen haznesine ve bilyelere yapışma olup olmadığına bakılmıştır. İlk 15 dakika öğütme süresinde yapışma olmazken, zamanla değirmen haznesinde ve bilye üzerine numune yapışmaları meydana gelmiştir. Değirmen haznesine yapışan numuneler kırılarak yeniden öğütmeye katılmıştır. Yaş öğütmede ise bu problemler yaşanmamıştır. Öğütme ile oluşacak olan sıcaklık artışı ile mineralin etkilenmemesi için deneyler kuru öğütmedeki gibi 15 dakika öğütülüp 15 dakika dinlendirilmiştir. Dinlenme sırasında haznelere açılarak bakıldığında, hazne kenarında ve bilyelerin üzerinde yapışma olmadığı gözlenmiştir. Yaş öğütmenin daha etkin bir şekilde gerçekleştiği elde edilen Cu çözünme verimi değerlerinden de anlaşılabilinmektedir. Örneğin 60 dk bir öğütme ve ardından 240 dk bir liçten sonra mekanokimyasal yaş öğütme için Cu çözünme verimi % 90,40 iken mekanik aktivasyon yapılmış yaş öğütme için % 83,87'dir. Kuru öğütme için Cu çözünme verimi değerleri sırasıyla % 74,93 ve 60,46'dır.

Mekanik aktivasyon ile mekanokimyasal yöntem kıyaslandığında, her iki öğütme koşulunda da mekanokimyasal yöntemin daha etkin olduğu Çizelge 4.16 ve Şekil 4.21'den görülmektedir.

Farklı tamponlar kullanılarak ($(NH_4)_2CO_3$ ve NH_4NO_3) $CuFeS_2$'den Cu çözünmesine olan etkisi araştırılmıştır. Deneyler, $(NH_4)_2SO_4$ için belirlenmiş olan optimum derişim değeri baz alınarak diğer tamponlar için de uygulanmıştır.

Çizelge 4.17. Farklı tamponların bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme Verimi, (%)		
	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2CO_3$	NH_4NO_3
1	2,89	2,12	2,26
15	10,87	10,29	12,33
30	19,65	16,28	15,75
60	38,41	28,91	25,56
120	62,14	47,17	40,51
240	90,40	73,65	68,11



Şekil 4.22. Farklı tamponların bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.17 ve Şekil 4.22'den de görülebileceği gibi, en iyi Cu çözünme verimine $(NH_4)_2SO_4$ ile yapılan tamponlamada ulaşılmıştır. Bunun sebebi 0,48 M değeri sabit tutularak deneyler yapıldığı ve bu derişim değerinin belirlenmesi için deneylerin $(NH_4)_2SO_4$ ile yapılmasından kaynaklanabileceği düşünülebilinir. $(NH_4)_2CO_3$ ve NH_4NO_3 kullanılarak ve uygun derişim değerleri bulunarak $CuFeS_2$'den Cu kazanılabileceği elde edilen sonuçlara göre düşünülebilinir.

4.4. Toz Klor Etkisi Deneyleri

4.4.1. Metot

Bu çalışmada, toz klorun (Cl_2) $CuFeS_2$'den Cu çözündürülmesine olan etkisi araştırılmıştır. Pen Chlor 90 marka triklorolsoslyonürik asit esaslı % 90 aktif klor içeren toz klor deneylerde kullanılmıştır. Deneyler, Bölüm 4.3.1'deki şartlarda hava ilavesi olmadan gerçekleştirilmiştir.

Gezegensel değirmene, kalkopirit numunesi ile uygun konsantrasyonlarda toz Cl_2 ilave edilerek öğütme işlemi yapılmıştır. Ayrıca, öğütülen malzeme ile bilyenin ve öğütme haznesinin yapışmasını önlemek amacıyla 10 ml distile su ilave edilerek öğütme gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda, 1 lt hacmindeki beherlerde 500 ml'lik uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış Cl_2 çözeltisi kullanılmıştır. Mekanokimyasal öğütme sonucunda elde edilen numune üzerinde liç, sıcak su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle uygun klor konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra, liç parametrelerinin belirlenmesi için, karıştırma hızının, sıcaklığın ve katı oranının etkisi araştırılmıştır. Gezegensel değirmen şartlarının etkisini araştırmak için, öğütme süresi, değirmen dönüş hızı, bilye - partikül oranı ve öğütme hücresi doluluk oranının etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, pH 4 ve 5'de oksijen varlığında iki deney daha yapılmıştır.

4.4.2. Bulgular

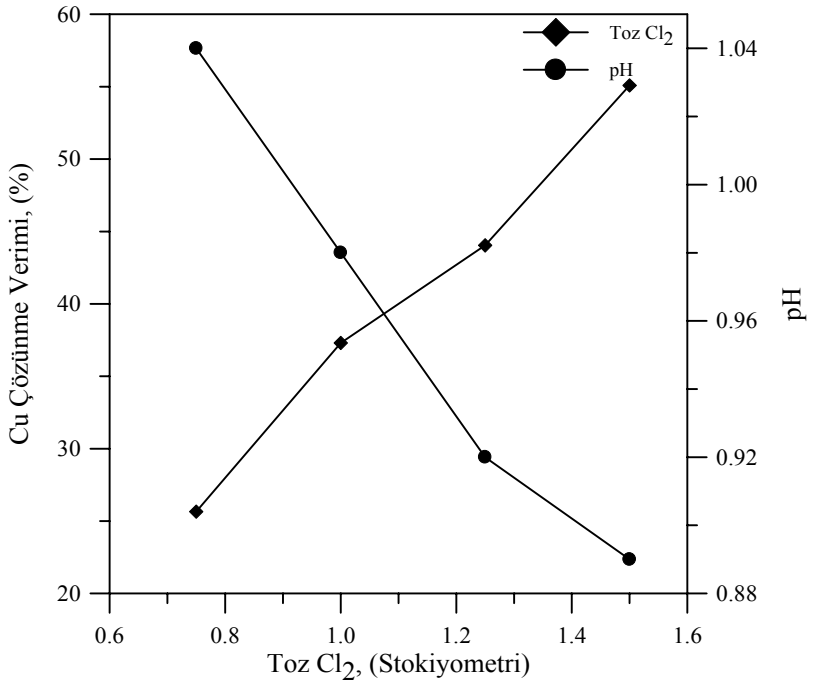
4.4.2.1. Toz klor miktarının belirlenmesi

Toz Cl_2 miktarının etkisini araştırmak amacıyla, 400 dev/dak, 40 ºC sıcaklığında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında, 60 dakika liç süresi ve gezegensel değirmen için ise 300 dev/dk dönüş hızı, 9,3:1 bilye - partikül oranı, 5 g $CuFeS_2$, 60 dakika öğütme süresi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. $CuFeS_2$'deki Cu ve Fe'nin stokiyometrik (kimyasal formül) miktarına göre, 0,75; 1; 1,25 ve 1,5 stokiyometrik oranlarda (2,76; 3,68; 4,60 ve 5,52 g) toz Cl_2 gezegensel değirmene $CuFeS_2$

konsantresi ile beslenerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18 ve Şekil 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi.

	Toz Cl_2, (stokiyometri)			
	0,75	1	1,25	1,5
Cu (%)	25,65	37,30	44,04	55,09
pH	1,04	0,98	0,92	0,89



Şekil 4.23. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi.

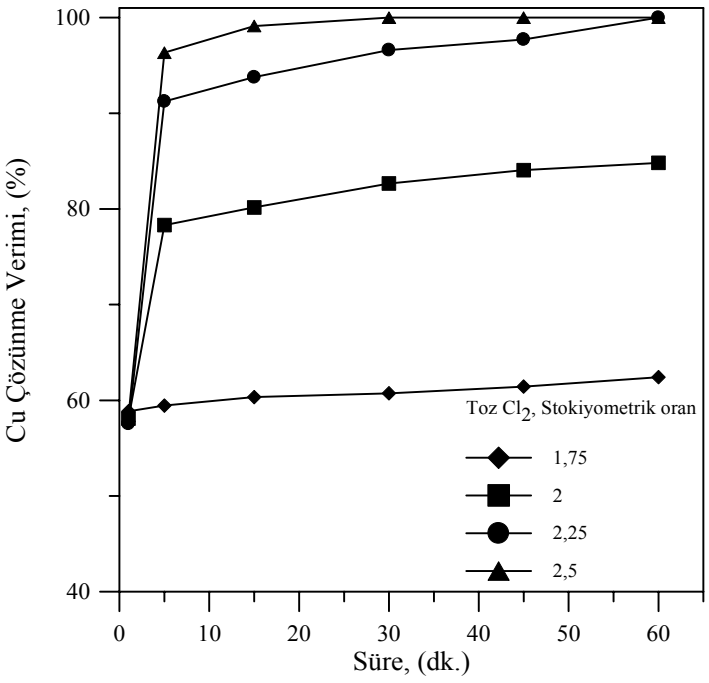
0,75 - 1,5 stokiyometrik oran aralığında artan Cl_2 miktarı ile $CuFeS_2$'den Cu çözünme verimi de artmaktadır. Ayrıca artan Cl_2 miktarı ile pH değerlerinde de azalma gözlenmektedir. Örneğin, 60 dk yapılan bir liç deneyinden sonra 0,75 ve 1,5 stokiyometrik oranlar için elde edilen Cu çözünme verimi değerleri sırasıyla % 15,65 ve 55,09 ve pH değerleri de 1,04 ve 0,89'dur. Değirmene beslenen uygun toz Cl_2 miktarı stokiyometrinin 1,5 katı olarak bulunmuştur.

Gezegensel değirmende, stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2 ile yapılan $CuFeS_2$ konsantresinin öğütmesi sırasında Cl_2 gazı ve az miktarda öğütülen malzemenin

öğütme hücresinden çıktığı gözlenmiştir. Yapılacak olan deneylerde de stokiyometrinin 1,5 katı üzerindeki toz Cl_2 miktarlarında Cl_2 gazı çıkışı gerçekleşmesi beklenmektedir. Bu yüzden stokiyometrinin 1,5 katı üzerinde yapılacak olan toz Cl_2 deneylerinde, 1,5 katlık toz Cl_2 oranı $CuFeS_2$ ile değirmene beslenmiş ve aradaki stokiyometrik oran farkı liç çözeltisine ilave edilmiştir. Deneyler stokiyometrinin 1,75; 2, 2,25 ve 2,5 kat (6,44; 7,36; 8,28 ve 9,20 g) toz Cl_2 ile yapılmıştır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19 ve Şekil 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme Verimi, (%)			
	1,75 sto.	2 sto.	2,25 sto.	2, 5 sto.
1	58,85	58,09	57,54	58,38
5	59,44	78,30	91,24	96,34
15	60,33	80,15	93,78	99,12
30	60,72	82,65	96,61	100
45	61,43	84,05	97,72	100
60	62,41	84,81	100	100



Şekil 4.24. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi.

Çizelge 4.19 ve Şekil 4.24 den elde edilen sonuçlara göre, artan toz Cl_2 miktarı ile Cu çözünme verimi de artmaktadır. 45 dk bir liç işleminden sonra ulaşılan Cu çözünme verimleri sırasıyla % 61,43; 84,05; 97,72; 100'dür. pH değerleri ise 0,87 ile 0,80 arasındadır.

Diğer parametrelerin incelenmesi için stokiyometrinin 2,25 katı seçilmiş ve liç deneylerinin 45 dk da sonlandırılmasına karar verilmiştir.

4.4.2.2. Liç şartlarının belirlenmesi

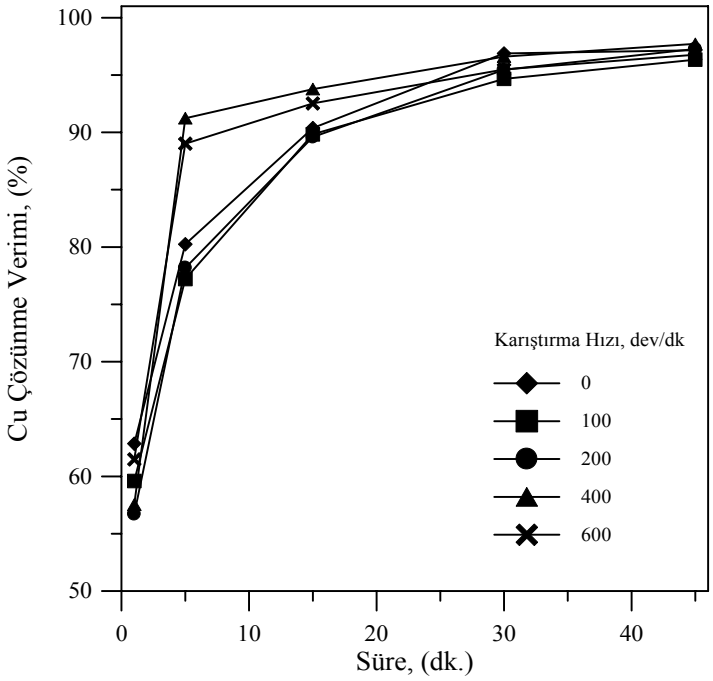
Liç şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, gezegensel değirmen şartları sabit tutulmuştur. Değirmen şartları, 300 dev/dk dönüş hızı, 9,3:1 bilye - partikül oranı, stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2 ile 5 g $CuFeS_2$ (% 40 öğütme hücresi doluluk oranı) değirmene beslenerek, 60 dakika öğütme süresi ile 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır. Gezegensel değirmende öğütme işleminin ardından liç deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri

Karıştırma hızının $CuFeS_2$'den Cu çözünmesine olan etkisini araştırmak amacıyla, 40 ºC sıcaklığında, ve 5/500 g/ml katı/sıvı oranında ve stokiyometrinin 0,75 katı toz Cl_2 ile hazırlanan çözeltide liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 0, 100, 200, 400 ve 600 dev/dk karıştırma hızı aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme Verimi, (%)				
	0 dev/dk	100 dev/dk	200 dev/dk	400 dev/dk	600 dev/dk
1	62,85	59,60	56,72	57,54	61,48
5	80,24	77,21	78,18	91,24	89,02
15	90,38	89,83	89,60	93,78	92,53
30	96,88	94,67	95,46	96,61	95,49
45	97,16	96,35	97,27	97,72	96,78



Şekil 4.25. Karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.20 ve Şekil 4.25'in incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir;

i) 45 dk yapılan liç deneylerinin sonucunda, artan karıştırma hızıyla Cu çözünme verimleri birbirlerine çok yakındır ve her bir karıştırma hızı için sırasıyla % 97,19; 96,35; 97,27; 97,72 ve 96,78 verim değerlerine ulaşılmıştır.

ii) Yapılan deneylerde ilk 5 dk içerisinde yüksek bir Cu çözünme verimi değerine ulaşılmıştır. 0 - 600 dev/dk karıştırma hızı aralığında yapılan deneylerde 5 dk da elde edilen verim değerleri sırasıyla % 80,24; 77,21; 78,18; 91,24; ve 89,02 dir. 5 dk dan sonraki numune alma sürelerinde Cu çözünme verimi hızında yavaşlama gözlense de artmaya devam etmektedir.

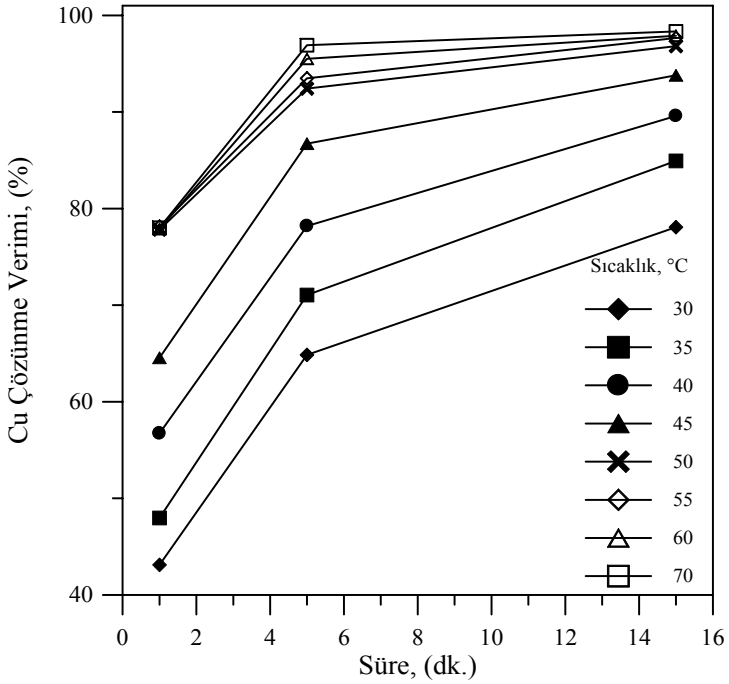
Elde edilen Cu çözünme verimi değerlerine göre, $CuFeS_2$'den Cu çözünmesinin karıştırma hızından bağımsız olduğu söylenebilinmektedir. Diğer liç şartlarının belirlenmesinde ve liç çözeltisinin homojenliğini sağlamak amacıyla 200 dev/dk karıştırma hızı seçilmiştir.

4.4.2.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri

Sıcaklığın Cu çözünmesine etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında ve 5/500 g/ml katı/sıvı oranında ve 30 - 70 °C sıcaklık aralığında deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.21. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.

Süre	Cu Çözünme Verimi, (%)							
(dk.)	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C	70 °C
1	43,11	47,96	56,72	64,55	77,83	78,14	77,89	78,01
5	64,84	71,04	78,18	86,73	92,43	93,48	95,52	96,92
15	78,07	84,92	89,60	93,81	96,83	97,67	97,90	98,34
30	87,93	92,47	95,46	97,16	98,65	99,18	99,96	98,54
45	91,63	94,68	97,27	98,51	99,29	99,29	99,82	99,35



Şekil 4.26. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.21 ve Şekil 4.26'nın incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür;

i) 30 - 40 °C aralığında artan sıcaklık ile birlikte Cu çözünme hızı da artmaktadır. 45 dk bir liç işlemi sonucunda, 30 °C'de Cu çözünme verimi % 91,63 iken; 40 °C'de ise % 97,27'dir.
ii) 40 - 70 °C'de Cu çözünme verimi değerleri birbirlerine çok yakın ve sırasıyla % 97,27; 98,51; 99,29; 99,29; 99,82 ve 99,35'dir.
iii) Şekil 4.26'da ilk 15 dk için Cu çözünme verimi değerleri verilmiştir. 30 - 50 °C aralığında artan sıcaklık ile birlikte Cu çözünmesi artmaktadır. Elde edilen bakır çözünme verimleri 30 ve 50 °C için sırasıyla % 78,07 ve 96,83'dür. 50 °C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde Cu çözünmesinin yaklaşık % 97 civarında olduğu gözlenmektedir.

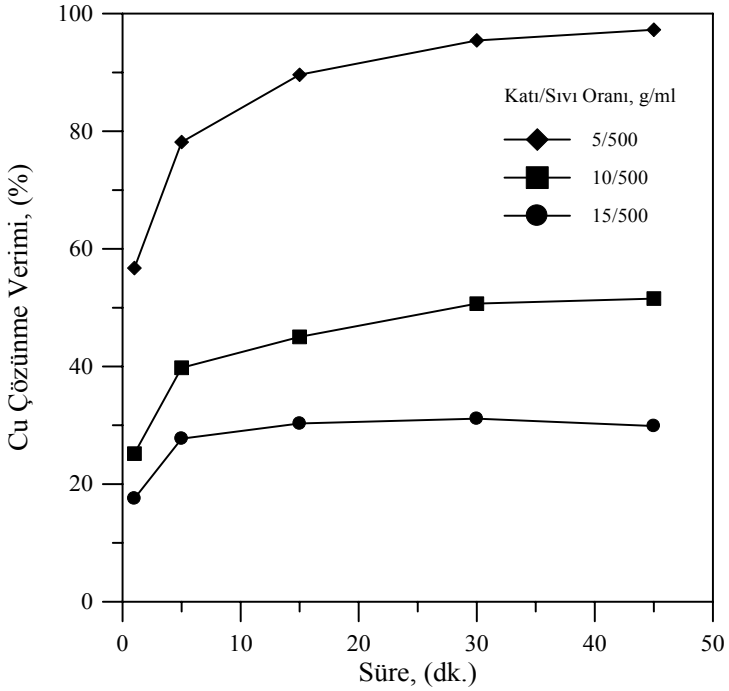
Yapılacak olan diğer liç deneylerinde sıcaklık 40 °C olarak seçilmiştir.

4.4.2.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri

Katı/sıvı oranının etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında, 40 °C sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. 5/500; 10/500 ve 15/500 g/ml katı/sıvı oranında, 80 ml değirmen hacmi göz önünde tutularak deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.22 ve Şekil 4.27'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.22. Katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme Verimi, (%)		
	5/500 g/ml	10/500 g/ml	15/500 g/ml
1	56,72	25,17	17,55
5	78,18	39,77	27,73
15	89,60	45,02	30,29
30	95,46	50,68	31,11
45	97,27	51,55	29,88



Şekil 4.27. Katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.22 ve Şekil 4.27'nin incelenmesinden anlaşılacağı gibi,

i) Katı/sıvı oranı arttıkça Cu çözünmesi azalmaktadır. 45 dakikalık bir liç işlemi sonunda 5/500 g/ml katı/sıvı oranında elde edilen Cu çözünmesi % 97,27 iken 15/500 g/ml katı/sıvı oranında bu değer % 29,88'dir.

ii) Şekil 4.27 incelendiğinde, ilk 5 dk Cu çözünme veriminin hızlı bir şekilde arttığı her bir katı/sıvı deneyi için açıkça görülmektedir. Cu çözünme verimindeki bu artış, stokiyometrinin 0,5 katı ile hazırlanan toz Cl_2 çözeltisinin mekanokimyasal aktivasyon yapılmış olan $CuFeS_2$ üzerine ilavesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 5/500 g/ml katı/sıvı oranı seçilmiştir.

4.4.2.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi

Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, yukarıda belirlenen liç şartları sabit tutulmuştur. 200 dev/dk karıştırma hızı, 40 °C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında ve ve stokiyometrinin 0,75 katı toz Cl_2 ile hazırlanan çözeltide liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2, 5 g

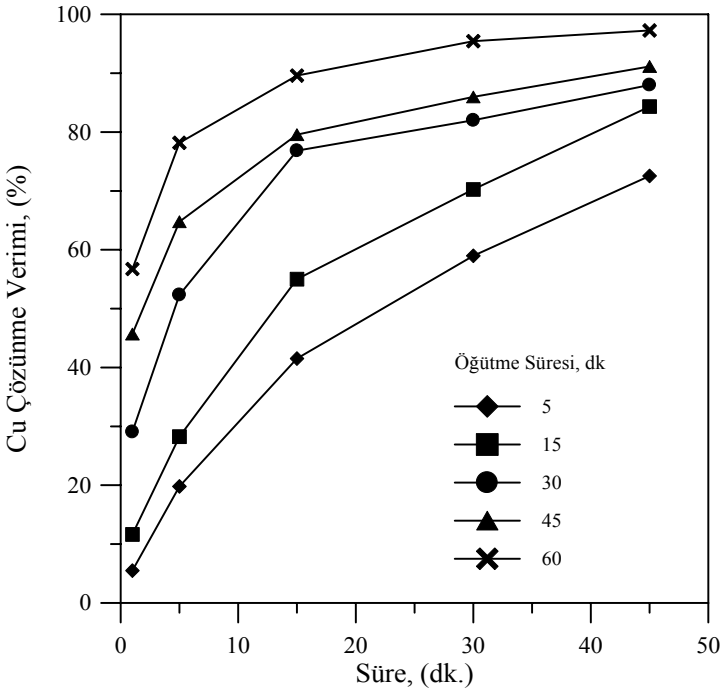
$CuFeS_2$ (% 40 öğütme hücresi doluluk oranı) değirmene beslenerek ve 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır.

4.4.2.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri

Gezegensel değirmenin dönüş süresinin Cu çözünme hızına etkisini araştırmak amacı ile 300 dev/dk dönüş hızı, 9,3:1 bilye - partikül oranı ve % 40 öğütme hücresi doluluk oranında deneyler 5, 15, 30, 45 ve 60 dk öğütme süreleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.23 ve Şekil 4.28'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.23. Gezegensel değirmen öğütme süresinin bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme Verimi, (%)				
	5 dk.	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.
1	5,48	11,63	29,06	45,67	56,72
5	19,79	28,24	52,32	64,76	78,18
15	34,51	54,99	76,84	79,58	89,60
30	58,97	70,24	82,02	85,97	95,46
45	72,54	84,34	88,01	91,15	97,27



Şekil 4.28. Gezegensel değirmen öğütme süresinin bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.23 ve Şekil 4.28'in incelenmesinden anlaşılacağı gibi,

i) Gezegensel değirmenin dönüş süresi arttıkça Cu çözünmesi de artmaktadır. 5 ve 60 dk için ulaşılan Cu çözünme verimi değerleri % 72,54 ve 97,27'dir.
ii) Her bir değirmen süresi deneyleri için 15 dk üzerindeki liç sürelerinde Cu çözünme verimindeki artış artan bir hızda artmaktadır. 15 dk altındaki liç sürelerinde ise Cu çözünmesinin azalan bir hızda arttığı Şekil 4.28'den görülmektedir.

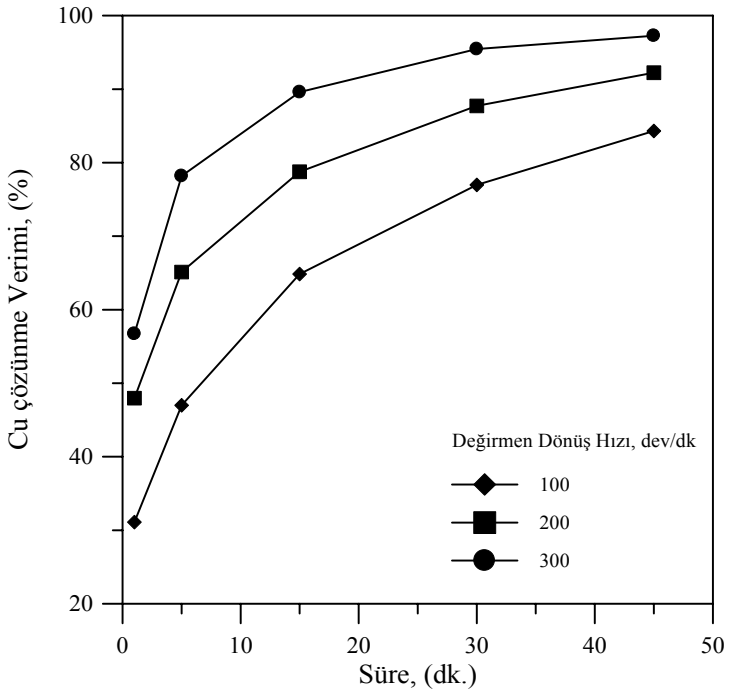
60 dk öğütme süresi, diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için seçilmiştir.

4.4.2.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri

Deneyler 100, 200 ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızlarında ve 9,3:1 bilye - partikül oranı, % 40 öğütme hücresi doluluk oranı ve 60 dk öğütme süresi şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.24 ve Şekil 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 4.24. Gezegensel değirmen dönüş hızının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme Verimi, (%)		
	100 dev/dak	200 dev/dak	300 dev/dak
1	31,09	47,96	56,72
5	46,98	65,12	78,18
15	64,85	78,76	89,60
30	76,97	87,72	95,46
45	84,31	92,24	97,27



Şekil 4.29. Gezegensel değirmen dönüş hızının bakır çözünmesine etkisi.

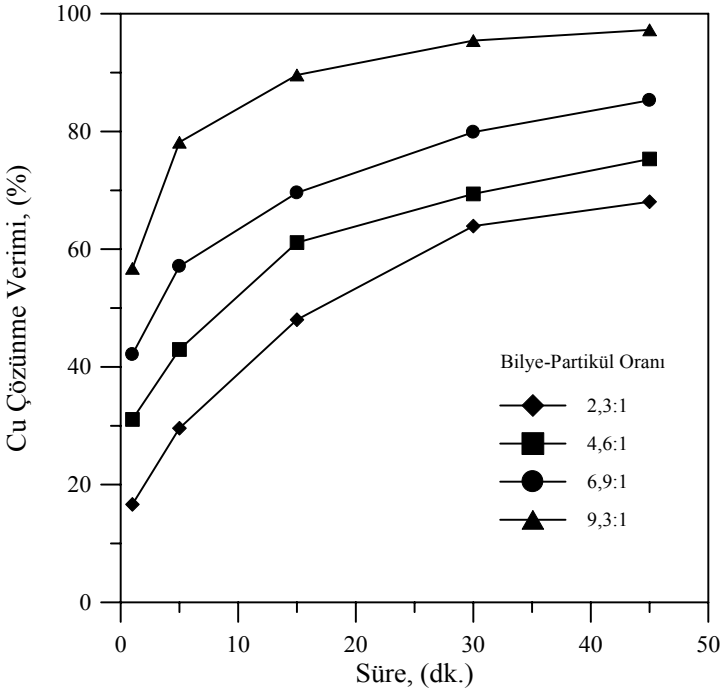
Artan değirmen dönüş hızı ile Cu çözünme veriminin de arttığı Çizelge 4.24 ve Şekil 4.29'dan görülmektedir. Cu çözünme verimi ilk dakikalarda artan bir hızda devam etse de daha sonraki sürelerde çözünme hızı yavaşlamakta ve azalan bir hızda artmaktadır. En yüksek Cu çözünme verimine % 97,27 ile 300 dev/dk değirmen dönüş hızı ile ulaşılmıştır. Diğer şartların tespiti için yapılan deneylerde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı seçilmiştir.

4.4.2.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri

Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 2,3:1; 4,6:1; 6,9:1 ve 9,2:1 oranlarında 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, % 40 öğütme hücresi doluluk oranı ve 60 dk öğütme süresi şartlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.25 ve Şekil 4.30'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.25. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme verimi, (%)			
	2,3:1	4,6:1	6,9:1	9,3:1
1	16,62	31,08	42,11	56,72
5	29,58	45,95	57,09	78,18
15	48,01	61,12	69,57	89,60
30	63,92	69,38	79,89	95,46
45	68,04	75,34	85,32	97,27



Şekil 4.30. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.25 ve Şekil 4.30 incelendiğinde, artan bilye miktarı ile Cu çözünme verimi de artmaktadır. 9,3:1 ve 6,9:1 bilye - partikül oranları için $CuFeS_2$'den Cu çözünme hızı ilk 5 dk da, 6,9:1 oranı için 15 dk da ve 2,3:1 oranı için ise 30 dk da artan bir hızda artmaktadır. Bu liç süreleri üzerinde Cu çözünme hızında yavaşlama gözlenmektedir. En iyi Cu çözünme verimine % 97,27 ile 9,3:1 bilye - partikül oranında ulaşılmıştır. Diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için 9,3:1 bilye - partikül oranı seçilmiştir.

4.4.2.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresinin doluluk oranının etkisi deneyleri

Değirmende kullanılan 30 adet bilyenin hacmi 17 ml olarak hesaplanmıştır. öğütme hücresinin doluluk oranının etkisini araştırmak amacıyla, 5 g $CuFeS_2$ ve stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2 (5,52 g) oranı sabit tutularak 80 ml zirkonyum oksit öğütme hücresine beslenen toplam malzeme miktarı oranı değiştirilmemiştir. Kullanılan malzeme miktarı ve hacimleri Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri.

$CuFeS_2$	2,5 g	5 g	6 g	7,5 g
Cl_2	2,76 g	5,52 g	6,62	8,28 g
$CuFeS_2 + Cl_2$	2,36 ml	4,72 ml	5,65 ml	7,08 ml
Distile su	5 ml	10 ml	12 ml	15 ml

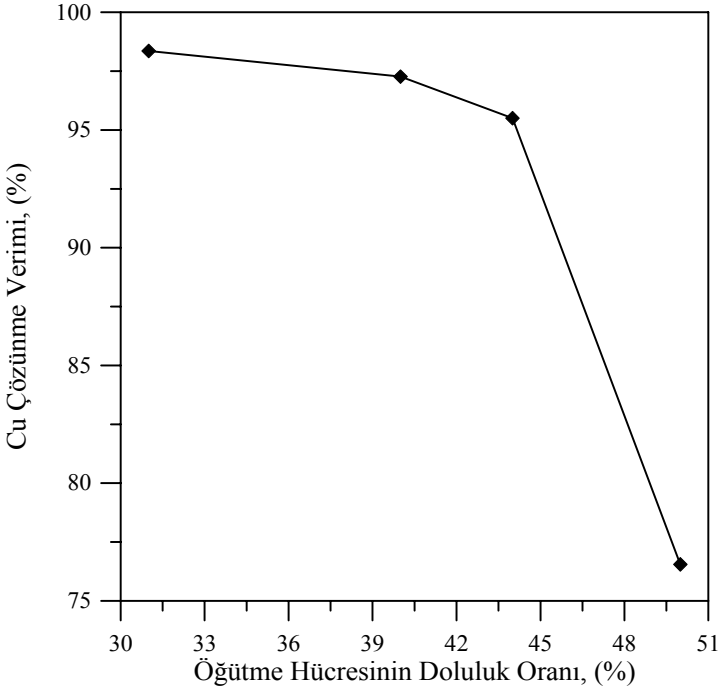
($CuFeS_2$ ve Cl_2 yoğunluğu sırasıyla 4,24 ve 1,56 g/cm^3)

Değirmene beslenen toplam malzeme hacmi ile bilye hacmi, toplam öğütme hücre hacmine oranlandığında yaklaşık olarak % 31, 40, 44 ve 49 bulunmuştur. 300 dev/dk dönüş hızı, 9,3:1 bilye - partikül oranı ve 60 dk öğütme süresi şarlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının bakır çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme verimi, (%)			
	% 31	% 40	% 44	% 49
1	62,63	56,72	52,59	31,03
5	84,92	78,18	69,33	47,66
15	91,04	89,60	79,02	58,70
30	98,25	95,46	89,76	70,66
45	98,36	97,27	95,50	76,55

45 dk için elde edilen Cu çözünme verimi değerlerine karşılık öğütme hücresi doluluk oranı grafiği çizilmiş ve Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının bakır çözünmesine etkisi.

Çizelge 4.27'den de görülebileceği gibi,

i) % 31, 40 ve 44 değirmen hücresi doluluk oranlarında Cu çözünme verimi 1 dk liç süresi için sırasıyla % 62,63; 56,72 ve 52,59'dur. % 49 öğütme hücresinin doluluk oranında ise % 31,03'tür. Elde edilen bu çözünme verimi değerlerinden değirmene beslenen malzeme % 49 değirmen hücresi doluluk oranı haricinde efektif olarak öğütüldüğünü söyleyebiliriz.
ii) Şekil 4.31'den de görülebileceği gibi, 45 dk liç süresinin sonunda % 44 öğütme hücresi doluluk oranı üzerindeki değerde Cu çözünme veriminde azalma gözlenmiştir. Çözünme verimindeki azalma, değirmende öğütmenin uygun olarak yapılmadığını doğrulamaktadır.

% 44 öğütme hücresi doluluk oranı en etkin oran olarak tespit edilmiştir.

4.4.3. $CuFeS_2$'nin çözünmesi

Hidrometalurjide yıllardan beri klorürlü bileşikler kullanılmakta ve çeşitli metallerin kazanımları yapılmaktadır. Klorürlü ortamda sülfürlü minerallerin liçi araştırma konusu olmuş ve çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmıştır (Dutrizac ve MacDonald, 1978; Saxenave ve Mandre, 1992; Rath ve ark., 1988; Neou-Singouna ve Fourlaris, 1990; Ngoc ve ark., 1990; Bonan ve ark., 1981). Ferrik klorür ile yapılan liç, hızlı fakat sülfürlü mineralden kazanılmak istenilen metalin çözülmesine karşı seçici değildir. Ayrıca, zamanla oluşan elementel sülfür ile kaplanarak liç yavaşlamaktadır (Buttinelli ve ark., 1993). Ferrik klorürlü ortamda sülfürlü konsantrelerin liçi genel olarak aşağıdaki kimyasal tepkimeye göre ilerlemektedir.

$$MeS + 2Fe^{+3} \rightarrow Me^{+2} + 2Fe^{+2} + S^0 \qquad (4.8)$$

$CuFeS_2$'nin çözünmesinde klor içeren çeşitli reaktifler kullanılmıştır. $CuFeS_2$'nin ferrik klorürlü ortamda ve hidroklorik asitin etkisinde çözüne bilirliğini Ammou-chokroom ve ark. (1977a,b), Saxena ve Mandre (1992), Rath ve ark. (1988) araştırmışlardır. Bonan ve ark. (1981) asidik ortamda derişik $NaCl_2$ çözeltisinin içinde $CuCl_2$ ile kalkopiritin çözünebilirliğini araştırmıştır. Ngoc ve ark. (1990) hidroklorik asitli (HCl) ortamda ferrik klorür ve sodyum klorür çözeltisinin $CuFeS_2$'in çözünmesine olan etkisini araştırmıştır. Yapmış oldukları çalışmalarda, $CuFeS_2$'nin ferrik klorurlü ortamda çözünmesini aşağıdaki tepkimeye göre ilerlediğini bildirmişlerdir.

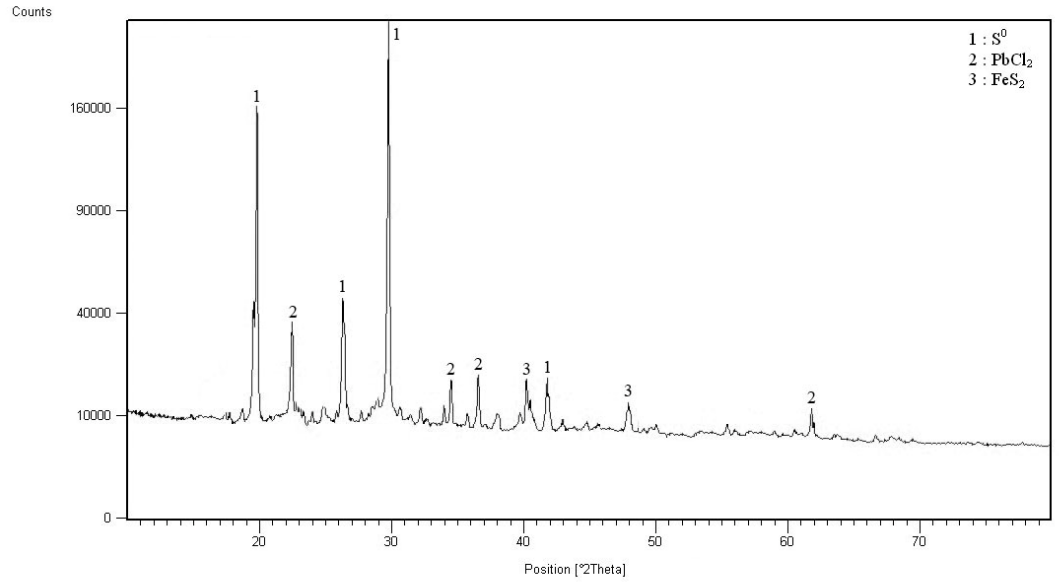
$$CuFeS_2 + 4FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + 5FeCl_2 + 2S^0 \qquad (4.9)$$

Yapılan çalışmalarda, ferrik klorürün etkisini arttırmak için hazırlanan çözeltiye NaCl, HCl ve $CuCl_2$ ilave etmişlerdir. Böylece ortamdaki Cl_2 konsantrasyonunu arttırmışlar ve $CuFeS_2$'den Cu çözünmesini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, çözünmüş Cl_2 konsantrasyonunun $CuFeS_2$'in çözünmesine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla % 90 saflıkta toz Cl_2 kullanılmıştır. Cl_2'un standart

indirgeme yarı tepkimesi aşağıdaki gibidir. Bu değer (1,36 V) hemen hemen bütün metal sülfürleri oksitleyecek büyüklüktedir.

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \qquad E^0 = 1{,}36V \qquad (4.10)$$

$CuFeS_2$ ile toz klor liçinde 60 dk öğütme süresinde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızında, 9,3:1 bilye - partikül oranında ve % 40 öğütme hücresinin doluluk oranında ve 200 dev/dk karıştırma hızı, 40°C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında 45 dk'lık bir liç işleminden sonra elde edilen keke XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.32. 45 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları.

Şekil 4.32'den de görüleceği gibi kek elementel kükürt, kurşun klorür ($PbCl_2$) ve pirit (FeS_2) içermektedir. $PbCl_2$'nin, $CuFeS_2$ konsantresinin içinde az miktarda bulunan kurşunun klor ile tepkimeye girmesiyle oluştuğu düşünülmektedir. XRD sonuçlarına göre toplam tepkimenin aşağıdaki şekilde ilerlediği düşünülmektedir.

$$2CuFeS_2 + 7/2Cl_2 \rightarrow 2CuCl_2 + FeCl_3 + FeS_2 + 2S^0 \qquad (4.11)$$

Gezegensel değirmenden alınan öğütülmüş konsantre klor çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulduğunda ilk andaki Cu çözünmesi %56,72'dir. Elde edilen çözünme değeri değirmenin içresinde $CuFeS_2$ konsantresinin toz Cl_2 ile tepkimeye yukarıda verilen eşitlik (4.11)'deki gibi girdiğini göstermektedir. Değirmende kazanılmayan Cu, aktive edildiği için klor çözeltisi içerisinde 45 dk da % 97,27 çözünme verimine ulaşılmıştır.

4.4.4. Çözünme Kinetiği

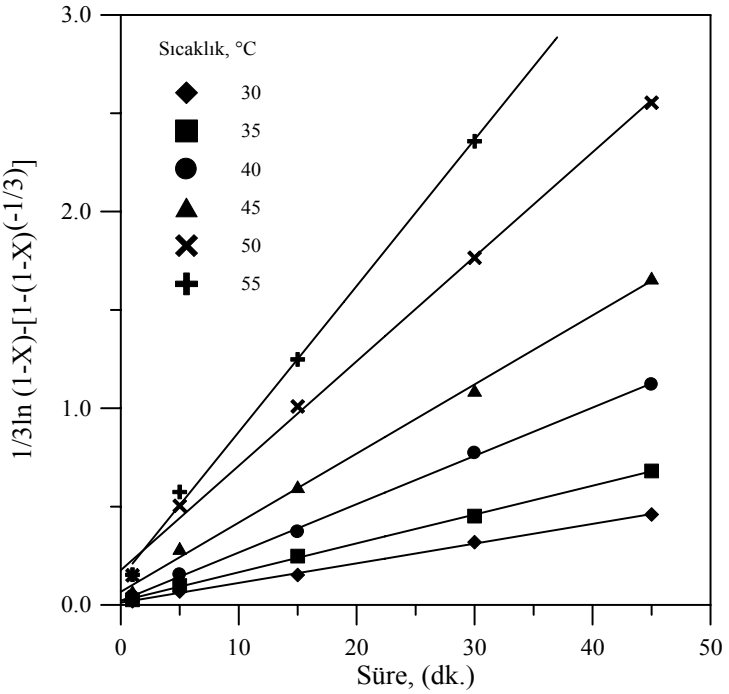
Bölüm 3.3'de verilen Küçülen Çekirdek Modellerinden, kimyasal kinetik ve ürün tabakasından difüzyon modelleri, sıcaklığın Cu çözünmesine olan etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlara uygulanmış ve çözünmenin her iki kinetik modele uymadığı saptanmıştır. Reaktan ile katı arayüzeyleri arasındaki transfer ve de reaktanın katı yüzey ile etkileşmesi sonucunda oluşan ve zamanla artan ürün tabakasından kontrol edildiği her iki durum için çözünme kinetiğini kapsayan Wadsworth ve Miller (1979) tarafından yeni bir model ortaya konulmuştur. Bu modeli, karma model olarak adlandırmışlardır. Karma modele ait olan denklem aşağıdaki gibidir.

$$1/3\ln (1- X) - [1 - (1- X)^{(-1/3)}] = k_d t \qquad (4.12)$$

Kalkopirit konsantresi için her bir sıcaklıkta karma modele ait durumlar için elde edilen model grafiği ve çözünme modeli için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.28 ve Şekil 4.33'de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

Sıcaklığın Etkisi (°C)	Karma Model $1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{(-1/3)}]$	
	Hız Sabiti (k_d)x10^{-1}	Korelasyon Katsayısı (R^2)
30	0,100	0,998
35	0,147	0,999
40	0,245	0,999
45	0,351	0,997
50	0,531	0,997
55	0,743	0,997

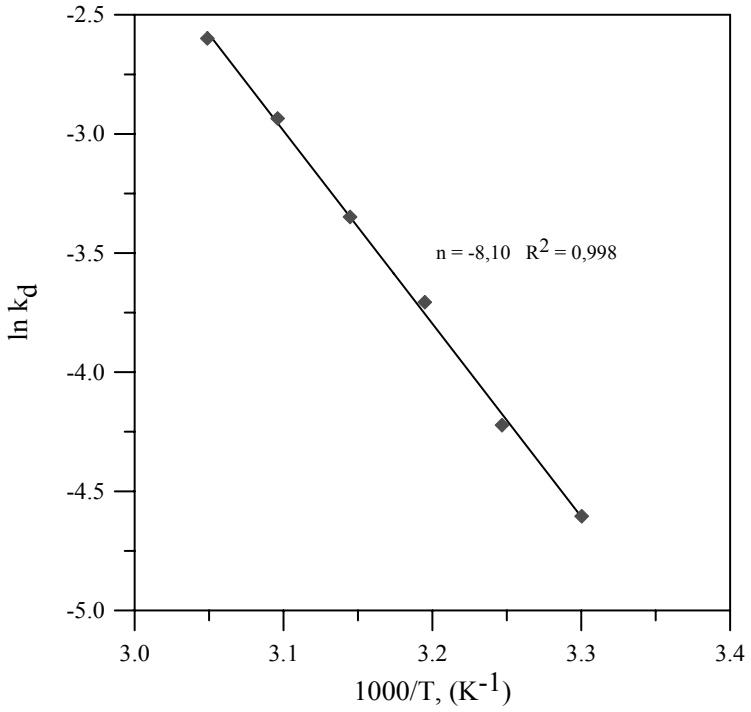


Şekil 4.33. Sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi: Karma reaksiyon modeli.

Bu çalışma için elde edilen Arrhenius grafiği Şekil 4.34'de verilmiştir. 30 - 55 °C sıcaklık aralığında elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 66,27 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Ammou-chokromm ve ark. (1977a,b) kalkopitirit konsantresinin $FeCl_3$ ve HCl asitli ortamda yaptıkları çalışmada, film difüzyonu için aktivasyon enerjisini

125±12,5 (25 - 100ºC) bulmuşlardır. Saxenave ve Mandre (1992) $FeCl_3$ ve HCl asit kullanarak bakır mineralinin çözündürülmesini çalışmışlar ve Cu çözünmesinin karma modele uyduğunu belirleyerek Ea : 15,98 kj/mol (30 - 90ºC) hesaplamışlardır. Rath ve ark (1988) kalkopiritin kuvvetli asidik ortamda (HCl) $FeCl_2$ ile liçini çalışmışlardır. Aktivasyon enerjisini 92,8 kj/mol (70 - 100ºC) ve çözünmenin kimyasal modele uyduğunu bulmuşlardır. Kuvvetli NaCl çözeltisine $CuCl_2$ ilavesi ile kalkopiritin çözündürülmesini Bonan ve ark. (1981) çalışmışlardır. Çözünmenin difüzyon ile kontrol edildiğini ve Ea : 71 kj/mol olarak hesaplamışlardır. Ngoc ve ark. (1990) $CuFeS_2$'den Cu çözünmesinin kimyasal modele uyduğunu saptamışlardır.



Şekil 4.34. Arrhenius grafiği.

4.4.5. Farklı öğütme koşullarının bakır çözünme hızına etkisi

Bu çalışmada kalkopirit mineralinin mekanokimyasal yöntemle, toz klor kullanılarak çözündürebileceği ortaya konmuştur. Daha önce yapılan, kalkopiritin çeşitli klorürlü ortamlardaki liç çalışmaları Bölüm 4.4.3'de bahsedilmiştir.

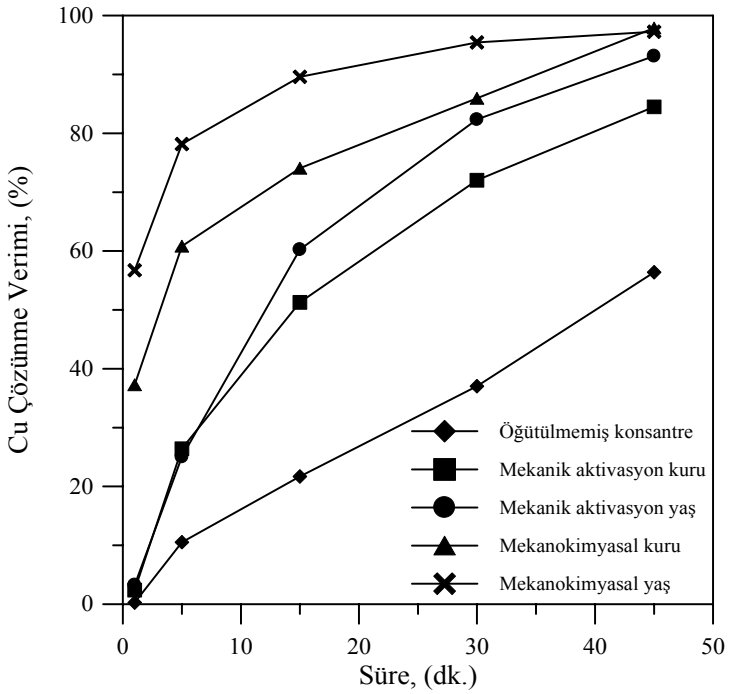
Maurice ve Hawk (1998), mekanik aktivasyon yapılmış olan kalkopirit ile mekanik aktivasyon yapılmamış olan kalkopiritin ferrik klorürlü ortamda liçini

çalışmışlardır. Mekanik aktivasyon yapılmamış olan kalkopirit liçinde 5 saatte % 75 bakır çözünme verimine ulaşırken, mekanik aktivasyon yapılmış olan kalkopiritte 3 saatte % 95 bakır çözünme verimine ulaşmışlardır. Maurice ve Hawk (1999), mekanik aktivasyon yapılmış kalkopirit ve pentlandite konsantrelerinin ferrik klorür ile liçini çalışmışlardır. Deneyler $FeCl_3$, NaCl ve HCl ile hazırlanan çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon yapılan konsantrelerde bakır ve nikel çözünme verimleri yapılmayan konsantrelere göre daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Godočíkova ve ark. (2002), mekanik aktivasyon yapılmış olan kompleks sülfürlerin (bakır, kurşun, çinko) klorür liçi ile sıcaklığa ve yapıya (mineral yüzeyine) duyarlılığını araştırmışlardır. Çalışmadan elde edilen sonuca göre, mekanik aktivasyonla yüzey alanı arttıkça kristal yapısında azalma meydana gelmiştir. Mineral yüzeyine duyarlılığı ile oluşan reaksiyonun arasında doğru orantılı olduğunu bulmuşlardır. Çözünme kinetiğinin kimyasal reaksiyona uyduğunu saptamışlardır. Baláž ve ark. (2004) demir tozu ile galen, kalkopirit, sfalerit ve kalkozinin mekanokimyasal davranışını çalışmışlardır. Demir tozunun azalması ile metalik Cu üretiminin hızlı bir şekilde gerçekleştiğini bulmuşlardır. Bu çalışmalara karşılık klorürlü bir reaktifle kalkopirit mineralinin mekanokimyasal yöntemle kazanılmasına yönelik bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Bu bölümde, $CuFeS_2$'den Cu çözünme hızının farklı öğütme koşullarında nasıl etkilendiği konusunda bir değerlendirme yapılması amaçlanmıştır. Burada amaç, öğütmenin etkin olarak gerçekleştiği ortamı tespit etmek ve mekanik aktivasyonun mu veya mekanokimyasal öğütmenin mi daha etkin olduğunu saptamaktır. Mekanik aktivasyon deneylerinde, mekanokimyasal öğütmede kullanılan toplam malzeme miktarı (5g $CuFeS_2$ + 5,52 g Cl_2), değirmenden öğütülen malzemeye aktarılan stresin aynı kalması için, değirmene $CuFeS_2$ konsantresi olarak beslenmiştir. Orijinal konsantre ve mekanik aktivasyon yapılan deneylerde liç işlemi, mekanokimyasal aktivasyonda gezegensel değirmene beslenen reaktif ile liç deneyinde kullanılan reaktif bir araya getirilerek çözelti hazırlanmış ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan ele edilen optimum koşullara göre deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.29 ve Şekil 4.35'de verilmiştir.

Çizelge 4.29. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında bakır çözünme hızının belirlenmesi.

Süre (dk.)	Cu Çözünme Verimi, (%)				
	Kons.	Mekanik aktivasyon kuru	Mekanik aktivasyon yaş	Mekanokimyasal kuru	Mekanokimyasal yaş
1	0,26	2,4	3,25	37,27	56,72
5	10,52	26,41	25,03	60,83	78,18
15	21,69	51,27	60,24	74,06	89,60
30	37,03	72,03	82,35	85,95	95,46
45	56,38	84,51	93,14	97,90	97,27



Şekil 4.35. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında bakır çözünme hızının belirlenmesi.

Gezegensel değirmende yapılan mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal yöntemle öğütülen $CuFeS_2$ konsantreleri ile öğütülmemiş $CuFeS_2$ konsantresi deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

$CuFeS_2$'den Cu çözünme veriminin mekanik aktivasyon yaş deneyinde, çözünme hızı ilk sürelerde mekanokimyasal yaş öğütmeye göre yavaş olsa da zamanla toz Cl_2'un yüksek oksitleyiciliğinden 45 dk liçin sonucunda yakın Cu çözünme verimine ulaşılmıştır. Ulaşılan Cu çözünme verimi değerleri sırasıyla % 93,14 ve 97,27'dir.

Gezegensel değirmende yapılan yaş öğütmenin kuru öğütmeye göre daha etkin olduğu, her bir liç süresi için elde edilen Cu çözüme verimleri kıyaslandığında görülmektedir. Bölüm 4.3.5'de kuru ve yaş öğütmenin ortam şartlarından nasıl etkilendiği ve öğütmenin nasıl yapılığı anlatılmıştır. Bölüm 4.3.5'de anlatılan şartlar yüzünden yaş öğütme kuruya göre daha etkin olduğu anlaşılmaktadır.

Mekanik aktivasyon ile mekanokimyasal yöntem kıyaslandığında, her iki öğütme koşulunda da mekanokimyasal yöntemin daha etkin olduğu görülmektedir. Örneğin 1 dk liç işlemi ile elde edilen Cu çözünme verimi mekanik aktivasyon kuru ve yaş için sırasıyla % 2,40 ve 3,25'dir. Mekanokimyasal yöntem için ise % 37,27 ve 56,72'dir.

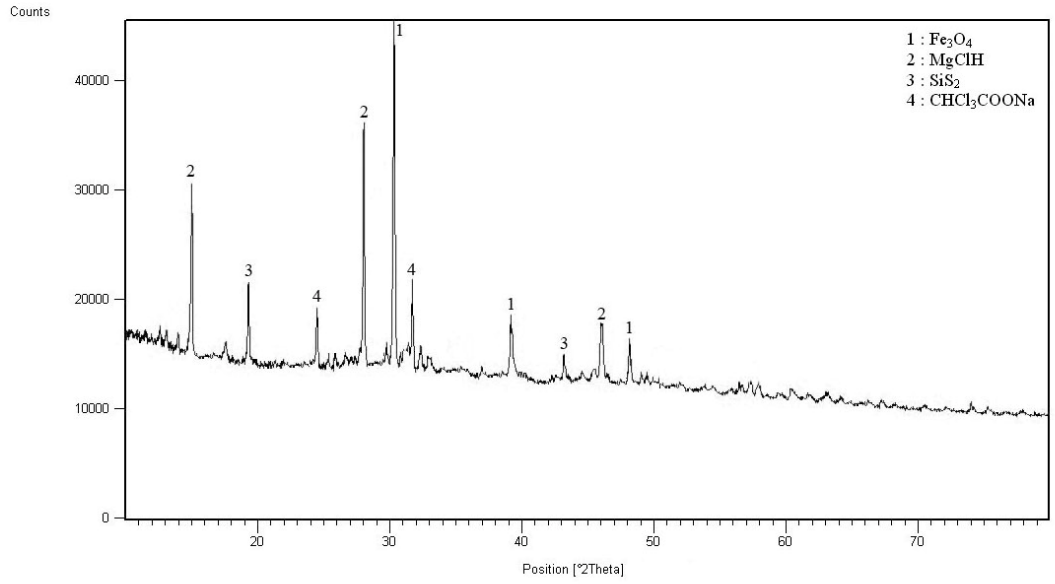
Gezegensel değirmende öğütme yapılmamış olan $CuFeS_2$ konsantresi ile yapılan deneyde, Cu çözünme hızı zamanla artan bir hızda artmaktadır. Değirmende mekanik aktivasyona veya mekanokimyasal yönteme tabi tutulan $CuFeS_2$ konsantreleri ile yapılan deneylerde ise Cu çözünme hızı azalan bir hızda artmaktadır.

Yapılan deneylerde, $CuFeS_2$ konsantresinden Cu ve demir (Fe) kazanılmıştır. Fakat konsantrenin içinde bulunan demiri oksitleyerek çökeltmek ve $CuFeS_2$ konsantresinden Cu kazanılmak istenmektedir. Bu deneyler süresince $pH < 1$ değerindedir. Bu yüzden pH 4 ve 5 değerine sodyum hidroksit (NaOH) ile ayarlanmıştır. Yapılan stokiyometrik hesapta $CuFeS_2$ konsantresinde bulunan Fe içinde toz Cl_2 kullanılmıştır. Değirmende öğütme sırasında pH kontrolu yapılamadığı için hesaplanan stokiyometrik oran aynı bırakılmıştır. Deneyler sırasında Fe oksitlemek için ortama 9 L/dk hava verilmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen optimum koşullara göre deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.30. Bakır ve demir çözünmesinin pH ile değişimi.

Süre (dk.)	Çözünme Verimi, (%)			
	pH : 4		pH : 5	
	Cu	Fe	Cu	Fe
1	56,17	54,83	54,92	52,44
5	67,24	22,09	86,95	8,05
15	82,35	14,72	93,78	0,24
30	96,16	11,66	100	-
45	100	11,34	100	-

Çizelge 4.30 incelendiğinde, pH 4 ve 5'de Cu çözünme verimi artarken Fe çözünmesi azalmaktadır. 30 dk liç deneyinin sonunda Fe çözünmesi pH 4 için % 11,66 iken pH 5'de Fe bulunamamıştır. Çözelti içerisindeki Bulunan Cl^- iyonları demirin çökelmesiyle Cu ile tepkimeye girmiş ve pH 5'de, 30 dk sonunda Cu çözünme verimi % 100'e ulaşmıştır. Ayrıca deneylerde pH'ı 4'de sabitlemek için % 20'lik NaOH çözeltisinden 26 ml ve pH 5 için 43 ml kullanılmıştır. pH 5 deneyinin sonunda elde edilen keke XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuç Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36. 45 dk ve pH 5'de yapılan liç deneyinden elde edilen kekin XRD sonucu.

Şekil 4.36'dan da görüleceği gibi kek, manyetit (Fe_3O_4), magnezyum klorür hidrat (MgClH), silikon di sülfür (SiS_2), sodyum hidrojen klorür asetat ($CHCl_2COONa$) içermektedir.

4.5. Bölüm Sonuçları

Amonyaklı ortamda amonyum sülfat tamponu kullanılarak kalkopirit konsantresinin mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) Amonyak / amonyum sülfat oranı 6,25 olarak bulunmuştur. 3 M NH_4OH ve 0,48 M $(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak yapılan deneyin sonucunda % 66,24 Cu çözünme verimine ulaşılmıştır.

ii) Yapılan liç deneylerinde $CuFeS_2$'den Cu çözünmesi artan karıştırma hızı ve sıcaklık ile artarken, katı/sıvı oranı ile azalmaktadır. Yapılan hava debisinin etkisi deneylerinde, 9 L/dk hava miktarı üzerindeki deneylerde ortamdaki amonyak konsantrasyonunun azaldığı yapılan pH ölçümü sonuçlarından gözlenmiştir. 600 dev/dk karıştırma hızında, 50 °C sıcaklıkta, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında ve 9L/dk hava miktarında % 90,40 Cu çözünme verimi elde edilmiştir.

iii) Gezegensel değirmende yapılan deneylerde, 120 dk öğütme süresinin üzerinde Cu çözünmesinde bir artış gözlenmemiştir. Artan gezegensel değirmen dönüş hızı ile Cu çözünmesinin artığı bulunmuştur. 5,3:1 bilye-partikül oranında ve % 45 öğütme hücresi doluluk oranında en iyi Cu çözünme verimine ulaşılmıştır.

iv) Yapılan kinetik incelemede çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği bulunmuştur. 30 - 50 °C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisi 43,56 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

v) Mekanokimyasal yöntem ve mekanik aktivasyon kıyaslanmış, mekanokimyasal yöntem ile ulaşılan Cu çözünme veriminin daha etkin olduğu bulunmuştur. Kuru ve yaş öğütme kıyaslandığında yaş öğütmenin daha efektif olduğu saptanmıştır. Farklı tamponlar kullanılarak ($(NH_4)_2CO_3$ ve NH_4NO_3) $CuFeS_2$'den Cu kazanılabileceği gösterilmiştir.

Ayrıca mekanokimyasal yöntem ile $CuFeS_2$'den Cu çözünmesinin gezegensel değirmen yerine başka bir değirmen kullanıldığında da çözünmenin gerçekleşmesi için ne kadar bir enerjiye ihtiyaç duyulacağı düşünülmüştür. Bu amaçla gezegensel değirmenin tane üzerine uyguladığı stres enerjisi hesaplaması yapılmıştır. Pourghahramani ve Forsberg (2007b) stres enerjisi (SE) formülünü eşitlik (4.13)'de verilmiştir.

$$SE(J/kg) = \frac{M_g}{M_s}.a.n.t_m.D \tag{4.13}$$

Burada M_g, M_s, a, n, t_m ve D sırasıyla şarj malzemesinin ağırlığı (kg), öğütülen ortamın ağırlığı (kg), teorik olarak değirmen haznesinin hızlanması (m/s^2), dönme hızı (1/s), öğütme zamanı (s), öğütme hücresi çapıdır (m). Erdemoğlu ve ark. (2009) yapmış oldukları çalışmada gezegensel değirmen haznesinin teorik olarak hızlanmasını 26,41 m/s^2 olarak almışlardır. Ayrıca yapılan çalışmalarda kullanılan zirkonyum oksit 80 ml öğütme hücresi çapı 7,5 cm olarak ölçülmüştür. Deneylerde % 90,40 Cu çözünme verimine ulaşılan gezegensel değirmen şartlarına göre, değirmenden öğütülen $CuFeS_2$ konsantresi ile amonyum sülfata aktarılan stres enerjisi (SE) 37943,74 J/kg olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer gezegensel değirmen tarafından öğütülen malzemeye aktarılan enerjiyi göstermektedir. Bu enerji değeri her hangi bir değirmen tarafından $CuFeS_2$ ve $(NH_4)_2SO_4$'a aktarıldığında amonyaklı ortamda $CuFeS_2$'den Cu çözündürülebileceğini göstermektedir.

Toz Cl_2 kullanılarak $CuFeS_2$ konsantresinin mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) Gezegensel değirmene 5 g $CuFeS_2$ konsantresi ile stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2 ilave edilerek öğütme yapılmıştır. Mekanokimyasal yöntemin ardından stokiyometrinin 0,75 katı ile hazırlanan klor çözeltisi ile liç gerçekleştirilmiştir. Gezegensel değirmen ve liç işleminde kullanılan toplam toz Cl_2 miktarı stokiyometrinin 2,5 katı olup % 97,27 Cu çözünme verimine ulaşılmıştır.

ii) 200 dev/dk karıştırma hızı, 40°C sıcaklık ve 5/500 g/ml katı/sıvı oranındaki liç şartlarında en yüksek Cu çözünme verimi elde edilmiştir.

iii) Gezegensel değirmende yapılan deneylerde, 60 dk öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 9,3:1 bilye-partikül oranı ve % 44 öğütme hücresi doluluk oranı optimum değirmen şartları olarak belirlenmiştir. Elde edilen optimum değirmen şartlarında Cu çözünme verimi % 95,50 olarak bulunmuştur.

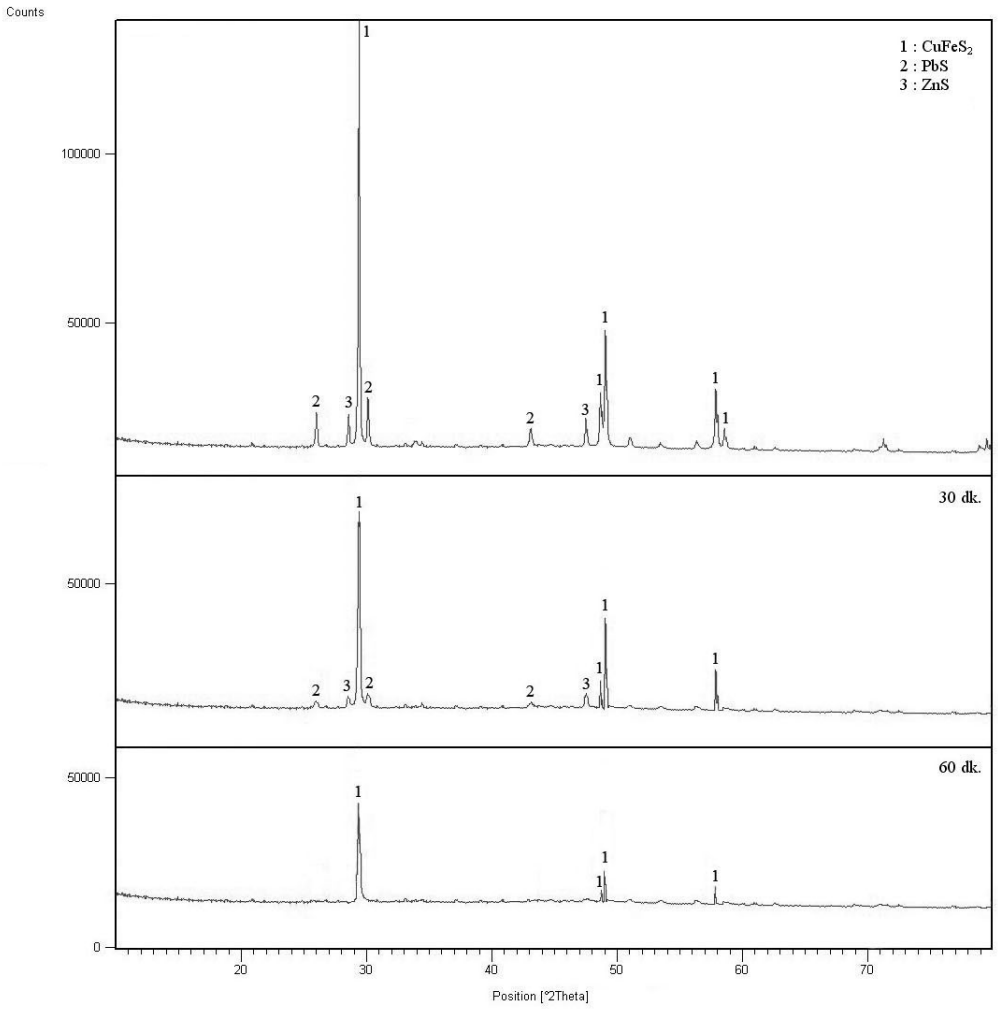
iv) Yapılan kinetik inceleme sonucunda çözünmenin karma modele uyduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 66,27 kJ/mol olarak 30 - 55 °C sıcaklık aralığında hesaplanmıştır.

v) Yaş ve kuru öğütme koşulları ile mekanik aktivasyon ve mekanokimyasl yöntem kıyaslanmış ve mekanokimyasal yaş öğütmenin diğer yöntemlere kıyasla daha etkin olduğu bulunmuştur. $CuFeS_2$ deki Cu çözeltiye alıp, çözeltideki Fe oksitleyerek çökeltmek için pH 5 de deney yapılmış ve 30 dk liç işleminin sonucunda çözeltide Fe bulunmazken % 100 Cu çözünme verimine ulaşılmıştır.

vi) Gezegensel değirmen ile öğütülen $CuFeS_2$ konsantresi ve toz Cl_2'un üzerine aktarılan stres enerjisi 32847,31 J/kg olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan SE değeri gezegensel değirmen tarafından aktarılan mekanik enerjiyi temsil etmekte ve başka bir değirmen tarafından aynı enerji aktarıldığında Cu çözünmesinin meydana geleceğini göstermektedir.

Gezegensel değirmende $CuFeS_2$ konsantresine mekanik aktivasyon yapılarak $CuFeS_2$ konsantresinin zamanla uygulanan stres karşısında nasıl etkilendiğini araştırmak amacıyla 10 g $CuFeS_2$ konsantresi Bölüm 6.2'de verilen gezegensel değirmende öğütmeye tabi tutulmuştur. Değirmene beslenen $CuFeS_2$ konsantresi 300 μm'luk elekten elenmiş ve bu elekten geçen konsantrelerle öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme işlemi sırasında öğütmenin daha etkin olması için 10 ml distile su öğütme hücresine konulmuştur. Öğütme 30 adet 10 mm çapında zirkonyum oksit bilyeler ve zirkonyum oksit öğütme hücresinde 30 ve 60 dk öğütme süresi ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızı ile gerçekleştirilmiştir. $CuFeS_2$ konsantresi ile 30 ve 60 dk aktive edilmiş $CuFeS_2$ konsantrelerine XRD analizleri yapılmıştır. Gezegensel değirmen ile $CuFeS_2$ konsantresine uygulanan stres enerjisi 34961,82 J/kg olarak hesaplanmıştır.

$CuFeS_2$ konsantresi ile 30 ve 60 dk. aktive edilmiş numunelerin X-ray eğrileri tek bir grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37. $CuFeS_2$ konsantresi ile 30 ve 60 dk. mekanik aktivasyon yapılan numunelerin XRD analizleri.

Şekil 4.37'de aktive edilmiş ve aktive edilmemiş $CuFeS_2$ konsantresine ait olan pikler karşılaştırıldığında, bütün difraksiyon pikleri, mekanik aktivasyon işleminin artan süreyle gittikçe artan oranda kısalmıştır. Bununda nedeni $CuFeS_2$ yapısındaki kısmi amorflaşma ve yapısal düzensizliklerin artmasıdır. Literatürde mekanik aktivasyonun mineral partiküllerinde amorflaşmaya neden olduğu ifade edilmiştir (Baláž ve ark., 2003; Sasikumar ve ark., 2004). Tromans ve Meech (1999; 2001) mekanik aktivasyon işleminin çok sayıda dislokasyon oluşumuna neden olduğunu,

bununda mineralin kristal yapısında faklılık meydana getirdiğini belirtmişlerdir. Uzayan öğütme işlemleri sonucunda X-ışını paternlerindeki difraksiyon piklerindeki azalma ve kaybolmaların meydana gelmesiyle bu durumun yarı-kararlı bir amorf fazın oluşumu olarak sunulabileceğini ifade etmişlerdir.

Mekanik aktivasyonun numune üzerinde mekanik aktif hale getirmenin etkisini, aktif hale getirilen numunede kristal yapının değişimiyle hesaplanabileceğini Ohlberg ve Stricker (1962) bildirmişlerdir. Mekanik aktive sonucunda, aktif hale getirilmemiş numune (X) % 100 kristalizeye uyduğu farz edilen referans değeriyle kıyaslanmaktadır. Buna göre aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

$$X = \frac{U_O}{I_O} . \frac{I_X}{U_X} . 100 \tag{4.14}$$

Burada U_O mekanik aktive edilmemiş mineralin difraksiyon pikinin background değeri, I_O aktive edilmemiş mineralin difraksiyon pikinin alanıdır. B_X ve I_X değeri ise mekanik aktive edilmiş difraksiyon pikinin background değeri ve pik alanıdır.

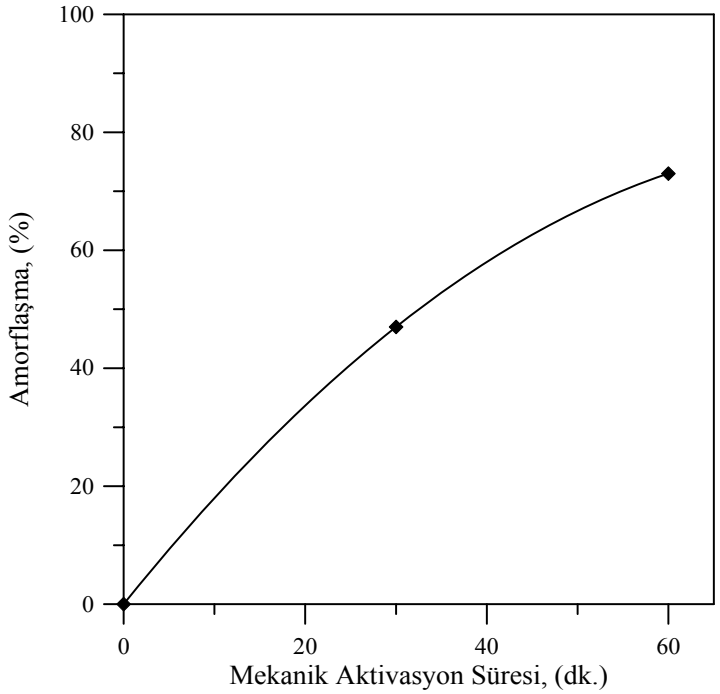
Mekanik aktive edilmiş numunelerin amorflaşma derecesi (% A) eşitlik (4.14)'den elde edilen X değeri ile aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$A = 100 - X \tag{4.15}$$

Bu çalışmada $CuFeS_2$ konsantresi, 30 ve 60 dk. mekanik aktive edilmiş $CuFeS_2$ konsantreleri için en yüksek tek piki göz önüne alınmıştır. En yüksek pikin seçilmesinin temel nedeni, bu pikte diğer bileşenlerin pikleri ile çakışma olmamasıdır. Çizelge 4.31'de konsantre, 30 ve 60 dk. mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 Theta 29,39 değerine karşılık amorflaşma yüzdesi ve Şekil 4.38'de ise mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak $CuFeS_2$ konsantresinde meydana gelen amorflaşma yüzdesi verilmiştir.

Çizelge 4.31. $CuFeS_2$, 30 ve 60 dk. Mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 theta değerine karşılık amorflaşma yüzdesi (% A).

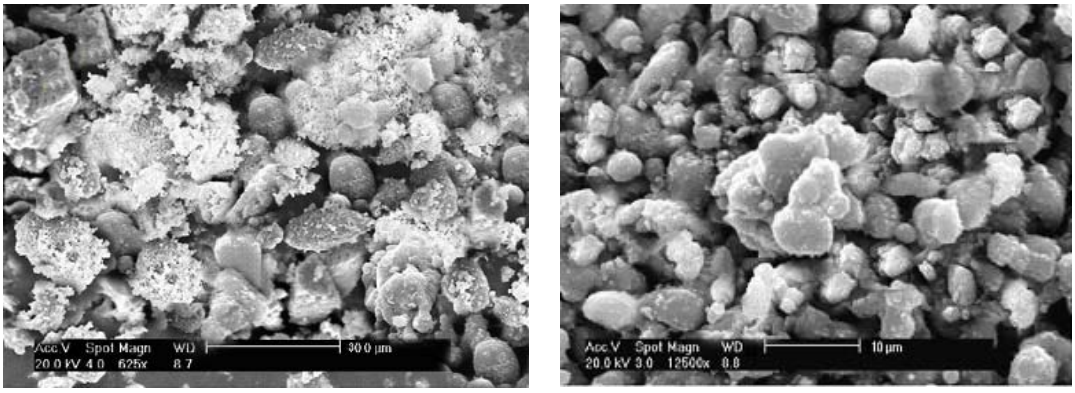
2 Theta	$CuFeS_2$ Kon.		30 dk. Mek. Aktive.			60 dk. Mek. Aktive.		
	Backg.	Alan	Backg.	Alan	% *A*	Backg.	Alan	% *A*
29,39	8970,09	11926,8	8901,12	6271,79	47	8901,61	3245,83	73



Şekil 4.38. Mekanik aktivasyon süresine bağlı $CuFeS_2$ yapısındaki amorflaşma yüzdesi.

Çizelge 4.31'de verilen ve 2 Theta değerine karşılık gelen pik göz önüne alındığında 30 dk. mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık olarak % 47'lik bir amorflaşma, 60 dk. mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık % 73'lük bir amorflaşma sağlanmıştır.

Ayrıca $CuFeS_2$ konsantresine ve 60 dk mekanik aktivasyona tabi tutulan $CuFeS_2$ konsantresine ait olan numunelerde, JEOL marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu'nda farklı büyütmelerde fotoğraflar çekilerek tane boyutları ve yüzeyleri hakkında bilgi edinilmiştir. Numunelere ait olan SEM görüntüleri Şekil 4.39 a ve b'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 4.39. (a) Orijinal, (b) 60 aktive edilmiş $CuFeS_2$ konsantresinin SEM görüntüsü.

Yukarıdaki Şekil 4.39 (a) dan görülebileceği gibi, orijinal $CuFeS_2$ konsantresinin 300 µm altı ve üstü bir tane dağılımının olduğu ve tanelerin genellikle 300 µm ve altında olduğu görülmektedir. 300 dev/dk değirmen dönme hızında 60 dk aktivasyon sonucunda elde elden numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, tanelerin oldukça ufalandığı ve tane boyut dağılımının 10 µm altında olduğu görülmektedir. Hatta tanelerin bir kısmı da 1 µm civarındadır. Hesaplanan amorflaşma yüzdesi değeri (% 73) ve SEM fotoğrafları $CuFeS_2$ konsantresinin mekanik aktive olduğunu göstermektedir.

5. BÖLÜM SFALERİT KONSANTRESİNİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Sanayi devrimi ile birlikte metal ihtiyacı ve tüketimi gelişen teknolojiye paralel olarak artmıştır. Günlük yaşantımızda bir çok metalden faydalanılmaktadır. Bu metallerin farklı üretim teknikleri ve kullanım alanları bulunmaktadır. Çinko bu metaller arasında önemli yer tutmaktadır. Dünyada en çok kullanılan metallerin alüminyum, bakır, demir ve çinko olması da çinkonun önemini göstermektedir. Çinko ilk olarak M.Ö. 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından alaşım materyali olarak, pirinç yapımında kullanılmıştır.

Çinko kullanım açısından demir dışı metaller içerisinde alüminyum ve bakırdan sonra gelen en önemli üç metalden birisidir. Bu üç metal başlıca, demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin artırılmasında, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ile pirinç alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Çinko ayrıca, çinko plakaların yapımında, çatı kaplama malzemelerinde ve lastik sanayinde de (ZnO olarak) kullanım alanı bulmaktadır. Çinko alaşımları ve bileşiklerinin kullanım açısından özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Ticari açıdan çinkonun öneminde herhangi bir gerileme gözlenmemektedir. Bazı uygulama alanlarında, diğer metallerle arasında bir yarış olmasına rağmen, çinkonun önemi hiç azalmamaktadır (DPT, 2001b).

Metal çinko (Zn) hurda malzemeden üretildiği gibi ihtiyacın büyük bir kısmı sfalerit (ZnS) minerallinden üretilmektedir. Ayrıca, üretim yapılan bir çok mineral bulunmasına rağmen ana mineral ZnS'dir. Üretim yöntemi olarak dünyada halihazırda pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Hidrometalurjik yöntemlerle Zn metalinin yaklaşık % 80'i, geri kalanı ise pirometlurjik yöntemle üretimi yapılmaktadır (USGS, 2009a).

Çinko üretiminin büyük bir kısmı sfalerit (ZnS) mineralinden elde edilmektedir. Sfalerit en yaygın bulunan ve en önemli çinko mineralidir. Bu nedenlerden dolayı sfalerit minerali bu çalışmada kullanılmış bazik (amonyaklı ortamda amonyum karbonat ile tamponlanmış) ve asidik (toz klor) ortamda mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi yapılmıştır. Bu çalışmada, sfalerit mineralinden çinko çözünmesinin liç ve değirmen şartlarından nasıl

etkilendiğini, hangi çözünme mekanizması ile gerçekleştiğini ve aktive edilen sfalerit konsantresinin çözünme hızını nasıl etkilediği konusunda bir yaklaşım ortaya konulması amaçlanmıştır.

5.1. Çinko hakkında genel bilgiler ve kullanım alanları

Çinko; alüminyum ve bakırdan sonra dünyada tüketimi en fazla olan metaldir. Bazı metallerle (Cu, Al ve Sn gibi) çok kolay alaşım yapabildiği için pirinç (Cu-Zn) ve bronz (Cu-Sn-Zn) yapımında çok kullanılmaktadır. Çinko, en çok demir ve çeliğin korozyona karşı korunması için galvanizlemede kullanılmaktadır. Toplam çinko üretiminin hemen hemen % 50'si galvanizlemede kullanılmakta, % 20'si pirinç ve bronz üretiminde, % 15'i döküm alaşımlarında, %8'i çinko oksit üretiminde ve % 7'si ise diğer alanlarda kullanılmaktadır (DPT, 2001b). Çinkonun kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

Galvanizleme : Demir ve çelik korozyona karşı korunmak üzere çinko ile kaplanmaktadır. Dünya'da üretilen çinkonun büyük bir bölümü bu şekilde tüketilmektedir. Bunun en önemli nedenleri; çinkonun ayrışma olaylarına karşı dirençli olması, demir koruma özelliği (galvanizasyon) ve ekonomik oluşudur. Demirden daha elektropozitif olduğu için demiri korozyona karşı korumada çinko etkili olmaktadır.

Pirinç ve bronz yapımı : Pirinç % 5 - 45 Zn içeren bir bakır alaşımıdır. İçindeki çinko miktarına göre isimler almaktadır. Muntz metal (% 59 Cu, % 41 Zn), lehim pirinci (% 75 Cu, % 25 Zn) ve kırmızı pirinç(% 85 Cu, % 41 Zn) içermektedir. Mimari, telekomünasyon, bilgisayar ve televizyon endüstrilerinde, otomobil endüstrisinde, kaynak çubuklarında, civatalarda, radyatör peteklerinde ve borularda, elektrik tellerinde ve bazı mücevherlerde çeşitli pirinç tipleri kullanılmaktadır. Bronz, aslında bir bakır kalay alaşımı olup, % 2 - 4 oranında çinko ilavesiyle ergimiş bronzun akıcılığı artırılmaktadır.

Döküm alaşımları : Bu alaşımlar % 3,5 - 4,5 Al ve % 0,1-2,5 Cu içermektedir. Ergimiş alaşım, basınç altında çelik kaplara dökülür. Basınçlı döküm, karışık şekillerin yapılmasına olanak sağlamaktadır. Bu alaşımlar ile yapılan dökümler, otomobillerin mekanik bölümlerinde, karbüratör yakıt pompalarında, hız ölçerlerde,

dişli takımlarında, radyatör ızgaralarında, kapı tokmaklarında vs. de kullanılmaktadır. Döküm alaşımları, ayrıca otomobil ve uçak endüstrisinde kullanılan kapıların yapımında yer bulmaktadır.

Çinko oksit : Oksit halinde çinko, boya ve emaye imalinde kullanılmakta ve lastik yapımında dolgu maddesi olarak önemli rol oynamaktadır.

Haddelenmiş çinko : Çinko metali levha ve plaka olarak haddelenebilmekte olup, çatı kaplamaları ve kuru pil muhafazalarında kullanılabilmektedir (DPT, 2001b).

5.1.1. Başlıca çinko mineralleri

Dünyada çinko talebi artarak ilerlemektedir. Buna bağlı olarak Zn cevherlerine olan ihtiyaç da artmaktadır. Çinko metalinin üretildiği birincil mineral sfalerit (ZnS)'dir. Sfalerit mineralinin atmosfer şartlarında değişime uğraması ile diğer çinko mineralleri oluşmaktadır. Zn üretimi yapılabilecek cevher mineralleri Çizelge 5.1' de verilmiştir (DPT, 2001b).

Çizelge 5.1. Çinko mineralleri (DPT, 2001b).

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Yoğunluğu	Zn Tenörü
Sfalerit	ZnS	4	% 67
Wurtzit	(Zn.Fe)S	4	% 61
Zink-Teallite	$(Pb,Zn)SnS_2$		
Goslarit	$ZnSO_4.7H_2O$	2	% 23
Zinc-Melanterit	$(Fe,Zn)SO_4.7H_2O$		
Zinc-Copper Melanterit	$(Fe,Zn)SO_4.5H_2O$		
Simitsonit	$ZnCO_3$	4,5	% 52
Hidrozinkint	$ZnCO_3.3Zn(OH)_2$	3,5	% 60
Zinkokalsit	$(Ca,Zn)CO_3$ (bir kalsit çeşidi)		
Nicholsonite	$(Ca,Zn)CO_3$ (bir arogonit çeşidi)		
Aurichalcite	$2(Zn,Cu)CO_3.3(Zn,Cu)OH_2$		
Hemimorfit	$H_2Zn_2SiO_5(ZnOH)_2SiO_3$	3,4	% 54
Vilemit	$Zn_2SiO_4.2ZnO.SiO_2$	4,1	% 59
Zinkit	ZnO	5,5	% 80
Zinkspinel	$ZnO.Al_2O_3$	4,3	% 36
Zinkdibraunite	$ZnO.2MnO_2.2H_2O$		% 22
Hetaerolite	$ZnO.Mn_2O_3$	4,9	% 27
Kreittonite	$(Zn,Fe,Mg)O.(Al,Fe)_2$		
Dysluite	$(Zn,Fe,Mg)O.(Al,Fe)_2O_3$		
Fanklinit	$(Zn,Fe,Mn).(Fe,Mn_2)O_4$		
Colusit	(Cu,Fe,Mo,Sn,Zn).4(S,As,Te,Sb)		
Zinkaluminit	$2ZnSO_4.4Zn(OH)_26Al(OH)_3.5H_2O$	2,3	% 31
Hopeite	$Zn_3P_2O_8.4H_2O$	3	% 43

5.1.2. Çinkonun ve sfaleritin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Çinko Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri:

Çinko, simgesi Zn olup periyodik cetvelin II B grubunda yer alır. Atom ağırlığı 65.39 g/mol ve atom numarası 30 olan gümüş renkli bir metaldir. Kristal yapısı

hekzagonaldir. Mohs sertliği 2,5 olup yoğunluğu 7,14 g/cm^3'tür. Ergime noktası 419,47°C, kaynama noktası 906°C'dir (DPT, 2001b).

Sfalerit Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri:

Kimyasal formülü ZnS olup, moleküler ağırlığı 97,39 g'dır. Sfalerit minerali saf olduğu durumda % 67 Zn, % 33 S içermektedir. Kristal sistemi kübiktir, kristal biçimi ise tetrahedral ve kübik kristaller halinde; masif, tanesel, lifsi, bölünmeli ve kompaktır. Mohs sertliği 3,5 - 4 olup yoğunluğu 3,9 - 4,1 g/cm^3'tür. Renk ve şeffaflık çoğunlukla sarı, kahverengi, siyah ayrıca yeşil, kırmızı, gri ve bazen renksiz; şeffaf- yarı şeffaf olup parlaklığı yarı metalik, elmas parıltılı, reçinemsidir. Çizgi rengi kahverengimsi sarı ve beyazdır (DPT, 2001b; MTA, 2009b).

5.1.3. Çinko üretim yöntemleri

Dünya çinko üretimi iki ana başlık atında toplamak mümkündür. Bunlar, kavurma ve indirgeme (izabe); kavurma, liç ve elektrokazanımdır. Rafine çinko üretim yöntemleri uygulama yüzdeleri ise % 81,6 elektrolitik, % 14,2 imperial smelting ve % 4,2 diğer uygulamalar şeklinde sıralanmaktadır (IZA, 2009).

5.1.3.1. Kavurma ve indirgeme (izabe) yöntemi

Bu yöntemde ilk önce çinko sülfür konsantrelerine kavurma işlemi yapılarak sülfür bileşiminin oksit bileşimine dönüşmesi sağlanmaktadır. Elde edilen çinko oksit fırınlarda indirgenerek metal çinko elde edilmektedir. Meydana gelen reaksiyonlar ve entalpi değerleri aşağıda verilmiştir.

$ZnS + 3/2\ O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$	(Kavurma)	ΔH = -111 Kcal/mol	(5.1)
$ZnO + C \leftrightarrow Zn + CO$	(İzabe)	ΔH = 57 Kcal/mol	(5.2)
$2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$		ΔH = -52 Kcal/mol	(5.3)
$ZnO + CO \leftrightarrow Zn + CO_2$		ΔH = 18 Kcal/mol	(5.4)

Çinko oksitin (ZnO) karbon (C) ile indirgeme reaksiyonu çok kuvvetli ısı alan bir reaksiyondur. Bu reaksiyon 1400 - 1500°C'lik bir sıcaklık gerekmektedir (Dennis, 1987).

5.1.3.2. Kavurma, liç ve elektrokazanım yöntemi

Bu yöntemde de kavurma ve indirgeme yönteminde olduğu gibi sülfür konsantresine kavurma işlemi uygulanarak çinko oksit (ZnO) elde edilmektedir (eşitlik (5.1)). Kavurma işlemi ile asit çözeltilerinde çözünmeyen sülfür bileşimi (ZnS), asit çözeltilerinde çözünebilen oksit bileşimine (ZnO) dönüştürülmektedir. Elde edilen ZnO'e liç işlemi uygulanarak çinko çözeltiye alınmaktır. Çözeltide Zn^{+2} halinde bulunan çinko elektroliz işlemine tabi tutulmakta ve çinko elde edilmektedir. H^+ iyonu kaynağı olarak ucuz ve mol başına $2H^+$ iyonu vermesi nedeniyle sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmaktadır (Jackson, 1986).

$$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2O \qquad \text{(Liç)} \qquad (5.5)$$

$$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn^0 \qquad \text{(Elektokazanım)} \qquad (5.6)$$

5.2. Materyal

Bu çalışmada, MENKA A.Ş.'ne ait Sivas - Koyulhisar yöresinde bulunan bir konsantratörden alınan Sfalerit (ZnS) konsantresi kullanılmıştır. Kullanılan konsantre Cu-Pb-Zn kompleks cevherlerinden flotasyon yoluyla zenginleştirilmiştir. Bu konsantreden yaklaşık olarak 40 kg numune alınarak Selçuk Üniversitesi bünyesinde bulunan Maden Mühendisliği Bölümü laboratuarına getirilmiştir. Getirilen numune, numune alma kurallarına uygun olarak miktarı (konileme-dörtleme yöntemiyle) 8 kat azaltılarak yaklaşık 5 kg numune elde edilmiş ve deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Elde edilen azaltılmış numuneden 0,5 g alınarak teflon bir kabın içerisinde kral suyu ile çözeltiye alınmıştır. Çözeltiye alınan numunenin kimyasal analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler Bölüm 4.2'de verilen marka ve modeldeki AAS'de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara ait Zn - Fe - Cu - Pb değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Sfalerit konsantresine ait Cu, Fe, Zn, Pb değerleri.

Konsantre	Element (%)			
	Zn	Fe	Cu	Pb
	54,28	0,41	0,28	2,71

Deneyler sonunda elde edilen keke, 30 ve 60 dk mekanik aktivasyon sonucu elde edilen ZnS konsantrelerine ve konsantrenin mekanik aktivasyon yapılmamış orijinal haline de XRD (Bölüm 4.2'de marka ve modeli verilmiştir) analizi yapılmıştır. Ayrıca mekanik aktivasyon yapılan ve yapılmayan ZnS konsantrelerinin, Bölüm 4.5'de marka ve modeli verilen, SEM fotoğrafları çekilmiştir.

ZnS konsantresinin, mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi deneylerini iki ana başlık altında toplamak mümkündür. Bazik ortamda amonyak (NH_4OH) / amonyum karbonat ($(NH_4)_2CO_3$), asidik ortamda toz Cl_2 un ZnS'den çinko (Zn) çözünmesine etkisi deneyleridir.

5.3. Amonyak / Amonyum Karbonat Etkisi Deneyleri

5.3.1. Metot

Bu çalışmada, amonyum karbonat ile amonyağın ZnS'den Zn çözündürülmesine olan etkisi araştırılmıştır. Deneylerde, $(NH_4)_2CO_3$ kaynağı olarak saflığı % 99,95 $(NH_4)_2CO_3$ (Merck), NH_4OH kaynağı olarak saflığı % 25 NH_4OH (Merck) kullanılmıştır. Deneyler, Bölüm 4.3.1'deki şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Gezegensel değirmene, sfalerit numunesi ile uygun konsantrasyonlarda $(NH_4)_2CO_3$ ilave edilerek öğütme yapılmıştır. Ayrıca, öğütülen malzeme ile bilyenin ve öğütme haznesinin yapışmasını önlemek amacıyla 10 ml distile su ilave edilerek öğütme gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada 1 lt hacmindeki beherlerde 500 ml'lik uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış NH_4OH çözeltisi kullanılarak, sıcak su banyosunda mekanokimyasal öğütme sonucunda elde edilen numune üzerinde liç gerçekleştirilmiştir. Uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış olan NH_4OH 500 ml çözeltisi, uygun sıcaklığa ayarlanmış sıcak su banyosuna konularak deney öncesi çözeltinin çalışma sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Ayrıca, piknometre yardımıyla ZnS'nin yoğunluğu 3,86 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

Çalışmalarda, liç amonyaklı ortamda gerçekleştirilmiştir. pH tamponu sağlamak amacıyla $(NH_4)_2CO_3$ kullanılmıştır. Sfalerit çözünme verimini artırmak amacıyla, bakır (II) sülfat ($CuSO_4.5H_2O$) ilavesi ile deneyler yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle uygun amonyak / amonyum karbonat oranı belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra, liç parametrelerinin belirlenmesi için, karıştırma hızının, sıcaklığın, katı oranının ve hava debisinin etkisi araştırılmıştır. Gezegensel değirmen şartlarının etkisini araştırmak için, öğütme süresi, değirmen dönüş hızı, bilye-partikül oranı ve öğütme hücresi doluluk oranının etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, kuru mekanokimyasal aktivasyon, kuru ve yaş mekanik aktivasyon ve farklı pH tamponlarının (amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$) ve amonyum nitrat (NH_4NO_3)) çinko çözünmesine etkisi araştırılmıştır.

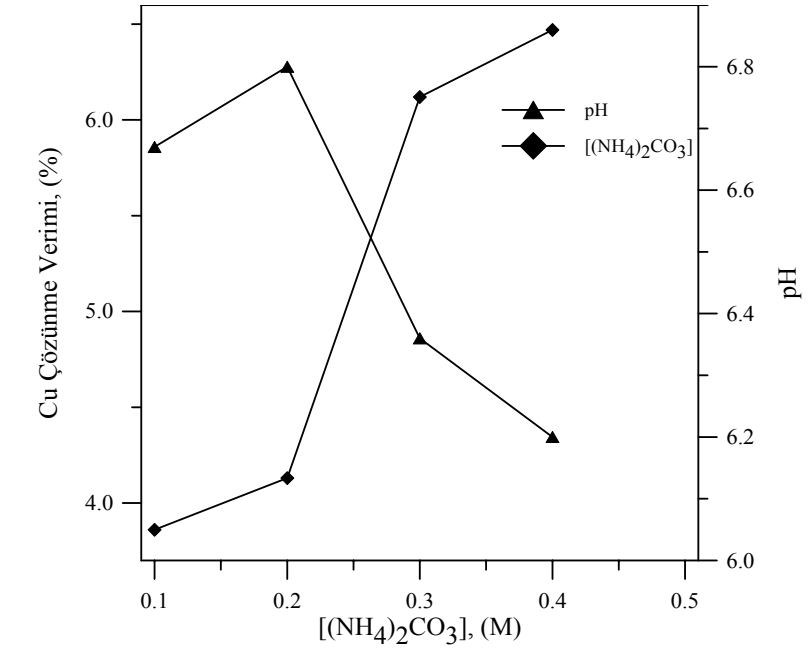
5.3.2. Bulgular

5.3.2.1. Amonyak / amonyum karbonat oranının belirlenmesi

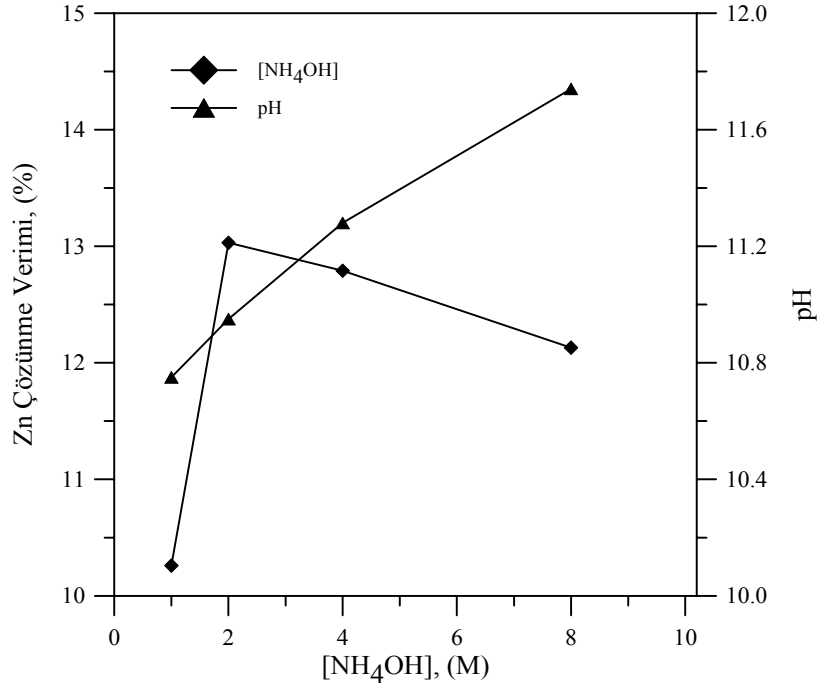
NH_4OH ve $(NH_4)_2CO_3$ derişiminin etkisini araştırmak amacıyla, liç işlemi 400 dev/dak, 40 ºC sıcaklığında, 2/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava verilerek, 240 dakika liç süresi ve gezegensel değirmende ise 300 dev/dk dönüş hızı, 6:1 bilye-partikül oranı, 2 g ZnS, 120 dakika öğütme süresi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 0,1 - 0,4 M $(NH_4)_2CO_3$ ve 1 - 8 M NH_4OH derişimleri aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3 ve Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Amonyum karbonat ve amonyak derişiminin çinko çözünmesine etkisi.

	$[(NH_4)_2CO_3]$ (M)			
	0,1	0,2	0,3	0,4
Zn (%)	3,86	4,13	6,12	6,47
pH	6,67	6,80	6,36	6,20
	$[NH_4OH]$ (M)			
	1	2	4	8
Zn (%)	10,26	13,03	12,79	12,13
pH	10,75	10,95	11,28	11,74



(a)



(b)

Şekil 5.1. Amonyum karbonat (a) ve amonyak (b) derişiminin çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.3 ve Şekil 5.1'in incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir;

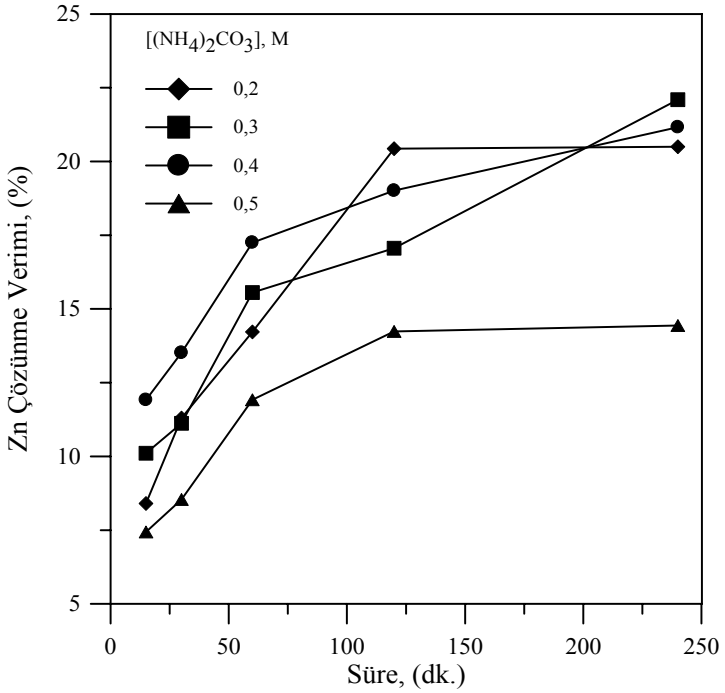
i) $(NH_4)_2CO_3$ derişimi 0,1 - 0,4 M aralığında arttıkça Zn çözünme verimi de artmaktadır. 0,2 ve 0,3 M değerleri arasında Zn çözünme verimi sırasıyla % 4,13'ten 6,12'ye çıkmıştır. Şekil 5.1'den de görülebileceği gibi, Zn çözünme verimi bu derişim değerleri aralığında hızlı bir şekilde artış göstermiştir.

ii) 1 ve 2 M NH_4OH derişimi arasında Zn çözünme verimi belirgin bir şekilde artarken, 2 M'ın üzerindeki derişimlerde artan NH_4OH derişimi ile azalmaktadır. 2 M NH_4OH derişimi için pH değeri 10,95 iken, bu derişim değeri üzerinde pH 11'in üzerindedir. Buda, pH > 11 değerlerinde Zn'nin oksitlenerek çökeldiğini göstermektedir.

Amonyak / amonyum karbonat oranının belirlenmesi için, en yüksek çinko çözünme verimine ulaşılan 2 M NH_4OH olarak seçilmiş ve uygun $(NH_4)_2CO_3$ konsantrasyonunun tespiti için deneyler yapılmıştır. Liç işlemi 400 dev/dk, 40 ºC sıcaklığında, 2/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava verilerek ve gezegensel değirmende ise 300 dev/dk dönüş hızı, 6:1 bilye-partikül oranı, 2 g ZnS, 120 dk öğütme süresi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 M $(NH_4)_2CO_3$ derişimlerinde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4 ve Şekil 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Sabit amonyak derişiminde, amonyum karbonat derişiminin çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	$[(NH_4)_2CO_3]$, (M)							
	0,2		0,3		0,4		0,5	
	Zn (%)	pH	Zn (%)	pH	Zn (%)	pH	Zn (%)	pH
15	8,41	10,22	10,11	10,31	11,92	10,01	7,43	9,79
30	11,30	10,20	11,12	10,28	13,51	9,92	8,54	9,52
60	14,22	10,17	15,55	10,14	17,25	9,85	11,92	9,36
120	20,43	10,05	17,06	10,02	19,01	9,78	14,24	9,25
240	20,51	9,83	22,10	9,84	21,16	9,56	14,43	9,13



Şekil 5.2. Sabit amonyak derişiminde, amonyum karbonat derişiminin çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.4 ve Şekil 5.2 incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür;

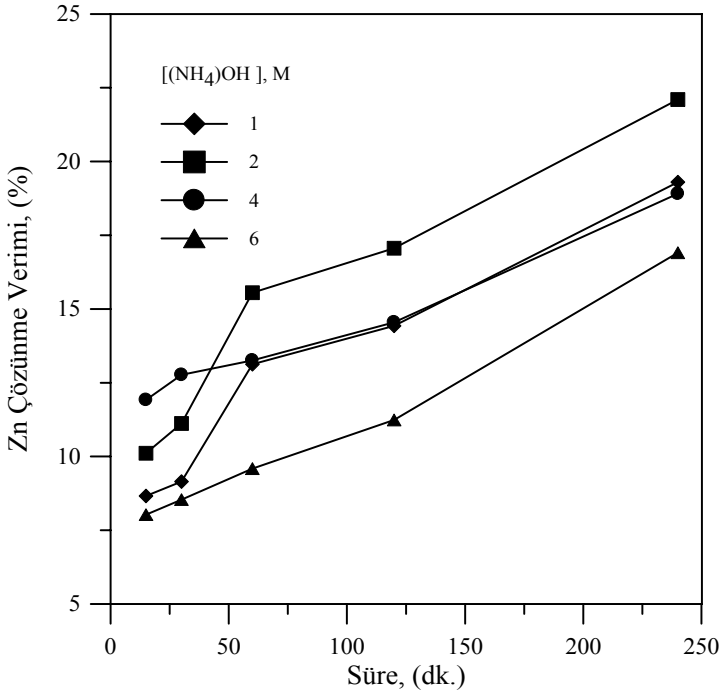
i) 0,2 - 0,3 M $(NH_4)_2CO_3$ derişimi aralığında artan $(NH_4)_2CO_3$ derişimi ile Zn çözünme verimi artarken 0,3 M üzerindeki değerde azalmaktadır. Örneğin 0,2 $(NH_4)_2CO_3$ derişimi için Zn çözünme verimi % 20,51 iken, 0,3 M derişiminde ise bu değer % 22,10'a ulaşmaktadır.

ii) Çözelti içerisinden NH_4OH'ın Zn ile tepkimesini gerçekleştirerek $Zn(NH_3)_4^{+2}$ oluşturmak amacıyla, $(NH_4)_2CO_3$ ile tamponlanmış ve pH yaklaşık 10,3 - 9,5 aralığında tamponlama gerçekleştirilmiştir. İlk dakikadan itibaren 0,5 M $(NH_4)_2CO_3$ derişim değerinde, 0,3 M $(NH_4)_2CO_3$ derişim değerine göre Zn çözünme veriminde belirgin bir azalma gözlenmektedir. Yapılan pH ölçümlerinde 0,5 M $(NH_4)_2CO_3$ derişimi için 9,79 ile 9,13 arasında değişmektedir. Diğer derişim değerlerine göre pH değerlerindeki azalma Zn çözünme verimini olumsuz yönde etkilemektedir.

Uygun $(NH_4)_2CO_3$ konsantrasyonu olarak en yüksek çinko çözünme verimine ulaşılan 0,3 M $(NH_4)_2CO_3$ seçilmiştir. Zn çözünme verimi değerini artırabilmek için farklı NH_4OH konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Uygun NH_4OH konsantrasyonunu bulmak için aynı gezegensel değirmen ve liç şartlarında 1, 2, 4 ve 6 M NH_4OH konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5 ve Şekil 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Sabit amonyum karbonat derişiminde, amonyak derişiminin çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	[NH_4OH], (M)							
	1		2		4		6	
	Zn (%)	pH	Zn (%)	pH	Zn (%)	pH	Zn (%)	pH
15	8,66	9,86	10,11	10,31	11,92	10,41	8,03	10,78
30	9,15	9,80	11,12	10,28	12,77	10,32	8,54	10,56
60	13,13	9,77	15,55	10,14	13,26	10,25	9,59	10,34
120	14,43	9,65	17,06	10,02	14,55	10,18	11,24	10,22
240	19,30	9,48	22,10	9,84	18,91	9,98	16,91	10,15



Şekil 5.3. Sabit amonyum karbonat derişiminde, amonyak derişiminin çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.5 ve Şekil 5.3 incelendiğinde anlaşılacağı gibi,

i) 1 - 2 M NH_4OH konsantrasyonu aralığında Zn çözünme verimi artarken 2 M üzerindeki konsantrasyon değerlerin de azalmaktadır. İlk 30 dakika için 1 - 4 M NH_4OH konsantrasyonu aralığında Zn çözünme verimi değerleri artan NH_4OH konsantrasyonu ile artmaktadır. Örneğin 1, 2 ve 4 M NH_4OH konsantrasyonu için Zn çözünme verimi sırasıyla % 19,30; 22,10 ve 19,91'dir.
ii) Yapılan deneylerde en yüksek Zn çözünme verimine 2 M NH_4OH konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Yapılan ölçümlerinde pH 10,31 ile 9,84 aralığında değişmektedir.
iii) Amonyak / amonyum karbonat oranı 4,82 olarak bulunmuştur.

Amonyaklı ortamda amonyum karbonat ile tamponlama yaparak sfaleritten çinko çözündürülmesi deneylerinde ulaşılan en yüksek Zn verimi % 22,10'dur. Elde edilen çözünme verimini artırabilmek için liç işleminde çözeltiye katalizör olarak Cu^{+2} iyonları eklenmiştir. Cu^{+2} iyon kaynağı olarak % 99 - 100 saflıkta bakır II sülfat ($CuSO_4.5H_2O$) kullanılmıştır.

Cu^{+2} iyonlarının liç reaksiyonlarına katalizör etki yapması çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir. Çeşitli mekanizmalarla, katalizör etkisi yüzey reaktifliğini değiştirerek katkıda bulunmasıyla açıklana bilinmektedir (Kunze, 1980). Cu^{+2} iyonlarının diğer bir özelliği de "oksijen taşıyıcı" olması ve sülfürden yükseltgene elektron transferini gerçekleştirmesidir (Mulak, 1987).

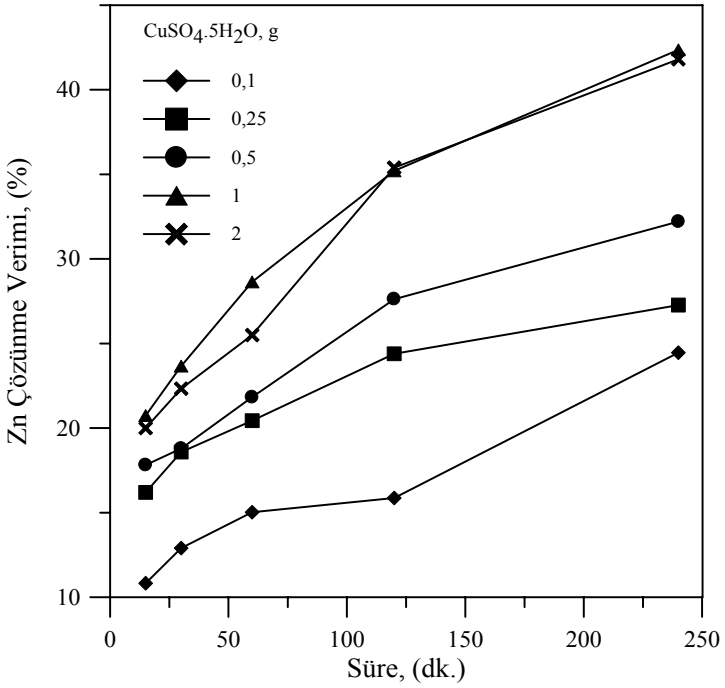
Nelen ve Sobol (1959) sfaleritin amonyak ile liçinde Cu^{+2} iyonlarının katalizör etkisini araştırmıştır. Yapmış oldukları çalışmada Cu^{+2} iyon konsantrasyonunun artmasıyla Zn çözünmesinin de arttığını bulmuşlardır. Ghosh ve ark. (1989) saf ZnS'nin amonyaklı ortamda çeşitli katalizörler ile çözündürülmesini araştırmışlardır. Cu(I), Cu(II), Ag(I) ve Pb(II) katalizör olarak, liç reaktifine ilave edilerek Zn çözünmesine olan etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmanın sonucunda Cu(I) ~ Cu(II) >Ag(I) > Pb(II) olarak bulmuşlardır.

Amonyak / amonyum karbonat oranı 4,82 olarak bulunmuş ve Zn çözünme verimini artırabilmek için faklı ağırlıklarda $CuSO_4.5H_2O$ kullanılarak deneyler

gerçekleştirilmiştir. Uygun $CuSO_4.5H_2O$ değerini bulmak için aynı gezegensel değirmen ve liç şartlarında 0,1; 0,25; 0,5; 1 ve 2 g $CuSO_4.5H_2O$ değerlerinde deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6 ve Şekil 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.6. Bakır II sülfat miktarlarının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	$CuSO_4.5H_2O$, (g)				
	0,1	0,25	0,5	1	2
15	10,82	16,20	17,81	20,74	19,99
30	12,90	18,58	18,79	23,66	22,33
60	15,02	20,43	21,82	28,63	25,49
120	15,87	24,39	27,61	35,21	35,39
240	24,46	27,27	32,21	42,36	41,81



Şekil 5.4. Bakır II sülfat miktarlarının çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.6 ve Şekil 5.4 incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür.

i) 0,1 - 1 g $CuSO_4.5H_2O$ aralığında Zn çözünme verimi artmaktadır. Örneğin 240 dakikalık bir liç işleminden sonra Zn çözünme verimi 0,1 ve 1 g için

sırasıyla % 24,46 ve 42,36'ya ulaşmaktadır. 2 g $CuSO_4.5H_2O$ deneyinde 120 dakika ve üzerindeki liç sürelerinde elde edilen Zn çözünme verimi değeri 1 g ile neredeyse aynı değere ulaşmıştır. 120 dakikanın öncesinde ise, 1 g $CuSO_4.5H_2O$ ile elde edilen Zn çözünme veriminin altında kalmıştır.

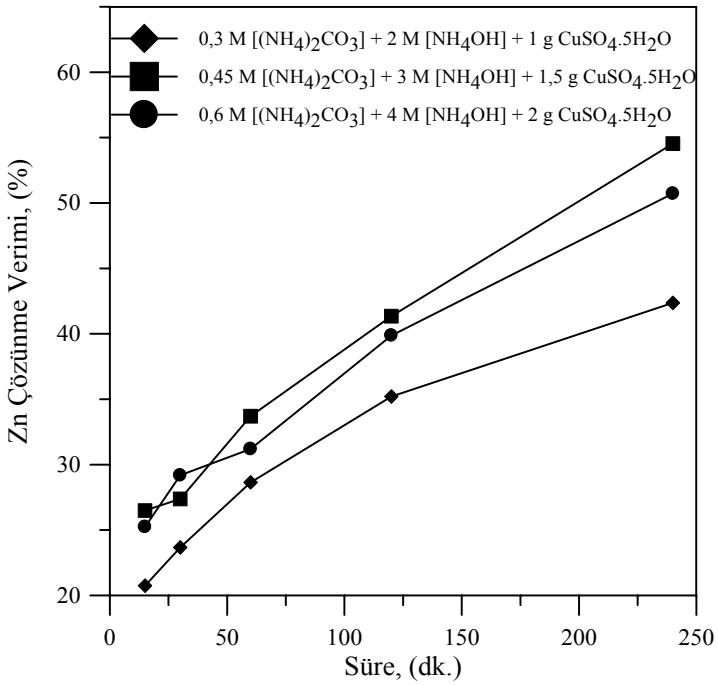
ii) Yapılan deneylerde 240 dakikanın sonunda ölçülen pH değerleri sırasıyla 9,72; 9,62; 9,61; 9,72 ve 9,76'dır.

iii) En iyi Zn çözünme verimine 1 g $CuSO_4.5H_2O$ deneyi ile ulaşılmıştır. Böylece, Amonyak /bakır(II) sülfat oranı 2; amonyum karbonat / bakır (II) sülfat oranı 0,3 olarak bulunmuştur.

Amonyak / amonyum karbonat oranını 4,82 tutarak farklı konsantrasyonlarda; aynı liç ve değirmen şartlarında deneyler yapılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda gezegensel değirmene 0,3 M $(NH_4)_2CO_3$ ilave edilmiştir. Bu derişim değerinin üzerindeki $(NH_4)_2CO_3$ miktarı ise, aradaki derişim değeri farkı kadar olan $(NH_4)_2CO_3$ liç işleminden önce ilave edilmiştir. Yine daha önce tespit edilen amonyak / bakır (II) sülfat ve amonyum karbonat / bakır (II) sülfat oranlarında liç reaktifinin içerisine $CuSO_4.5H_2O$ ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7 ve Şekil 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Belirlenen oranlardaki derişimlerin değerlerinin artırılmasıyla çinko çözünme hızına etkisi.

Süre (dk.)	0,3 M $(NH_4)_2CO_3$ 2 M NH_4OH 1 g $CuSO_4.5H_2O$	0,45 M $(NH_4)_2CO_3$ 3 M NH_4OH 1,5 g $CuSO_4.5H_2O$	0,6 M $(NH_4)_2CO_3$ 4 M NH_4OH 2 g $CuSO_4.5H_2O$
	Zn (%)	Zn (%)	Zn (%)
15	20,74	26,48	25,23
30	23,66	27,37	29,17
60	28,63	33,69	31,19
120	35,21	41,34	39,87
240	42,36	54,55	50,72



Şekil 5.5. Belirlenen oranlardaki derişimlerin değerlerinin artırılmasıyla çinko çözünme hızına etkisi.

Çizelge 5.7 ve Şekil 5.5 incelendiğinde anlaşılacağı gibi, artan derişim değerleri ile çinko çözünme verimi artmaktadır. 0,45 M $(NH_4)_2CO_3$ + 3 M NH_4OH + 1,5 g $CuSO_4.5H_2O$ ile 0,6 M $(NH_4)_2CO_3$ + 4 M NH_4OH + 2 g $CuSO_4.5H_2O$ derişim değerlerinde elde edilen Zn çözünme verimi değerleri birbirlerine yakındır. 240 dakikalık bir liç işlemi sonunda, Zn çözünme verimi sırasıyla % 54,55 ve 50,72'dir. Ölçülen pH değerleri ise 9,57 ve 9,62'dir. Diğer parametrelerin belirlenmesi için 0,45 M $(NH_4)_2CO_3$ + 3 M NH_4OH + 1,5 g $CuSO_4.5H_2O$ seçilmiştir.

5.3.2.2. Liç şartlarının belirlenmesi

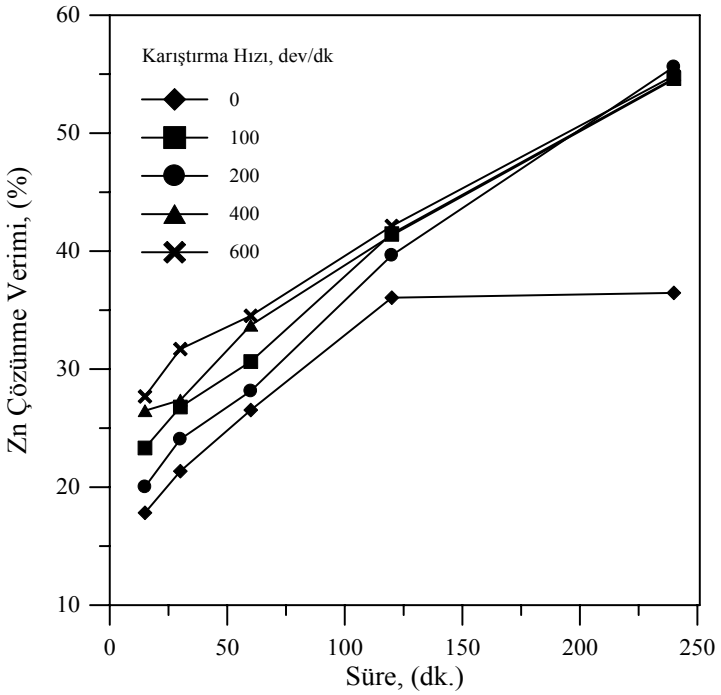
Liç şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, gezegensel değirmen şartları sabit tutulmuştur. Değirmen şartları, 300 dev/dk dönüş hızı, 6:1 bilye-partikül oranı, 0,45 M $(NH_4)_2CO_3$'ın 0,3 M'ı ile 2 g ZnS (% 45 öğütme hücresi doluluk oranı) gezegensel değirmene beslenerek, 120 dakika öğütme süresi ile 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır. Arta kalan derişim miktarı kadar $(NH_4)_2CO_3$ liç işlemine ilave edilmiştir.

5.3.2.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri

Karıştırma hızının ZnS'den Zn çözünmesine olan etkisini araştırmak amacıyla, 40 ºC sıcaklığında, 2/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava verilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 0, 100, 200, 400 ve 600 dev/dk karıştırma hızı aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.8. Karıştırma hızının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi (%)				
	0 dev/dk	100 dev/dk	200 dev/dk	400 dev/dk	600 dev/dk
15	17,82	23,31	20,02	26,48	27,68
30	21,34	26,78	24,07	27,37	31,69
60	26,53	30,64	28,14	33,69	34,51
120	36,04	41,74	39,65	41,34	42,13
240	36,46	54,65	55,62	54,55	54,87



Şekil 5.6. Karıştırma hızının çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.8 ve Şekil 5.6 incelendiğinde, aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür;

i) 0 dev/dk karıştırma hızın 120 dakikalık liç süresi haricinde diğer karıştırma hızları içinde Zn çözünme verimi artan bir hızda artmaktadır. 0 dev/dk karıştırma hızında, 120 ve 240 dk elde edilen Zn çözünme verimi değerleri birbirlerine çok yakın ve % 36,04 ve 36,46'dır.
ii) 100 - 600 dev/dk karıştırma hızı aralığında ilk 60 dk için Zn çözünme verimi değerleri birbirlerine yakın olarak artmaktayken, 60 dk üzerindeki Zn çözünme verimi değerleri neredeyse aynı Zn çözünme değerine ulaşmışlardır. Örneğin 240 dk sonucunda ulaşılan Zn çözünme verimi değerleri sırasıyla % 54,65; 55,62; 54,55 ve 54,87'dir.

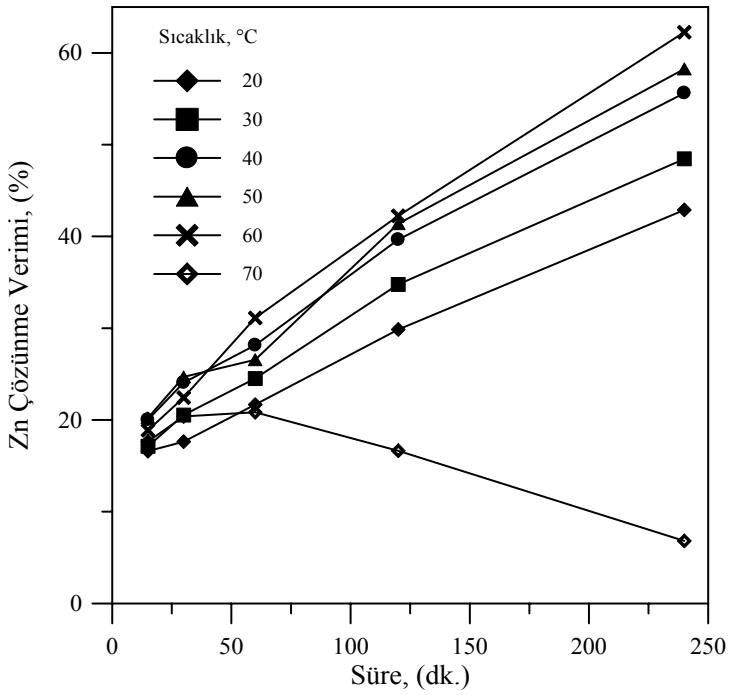
Diğer liç şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde 200 dev/dk karıştırma hızı seçilmiştir.

5.3.2.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri

Sıcaklığın Zn çözünmesine etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında, 2/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava verilerek deneyler 20 - 70 °C aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.9 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.9. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme verimi, (%)					
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
15	16,59	17,12	20,02	20,22	18,67	17,64
30	17,63	20,53	24,07	24,68	22,43	20,37
60	21,66	24,51	28,14	26,55	31,11	20,83
120	29,85	34,75	39,65	41,38	42,23	16,64
240	42,88	48,44	55,62	58,25	62,25	6,81



Şekil 5.7. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.9 ve Şekil 5.7'nin incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir;

i) 20 - 60 °C aralığında artan sıcaklık ile birlikte Zn çözünme hızı da artan bir hızla artmaktadır. 240 dk bir liç işlemi sonucunda, 20 °C'de Zn çözünme verimi % 42,88 iken; 60 °C'de ise % 62,25'dir.
ii) 70 °C'de Zn çözünme veriminin azaldığı Çizelge 5.9 ve Şekil 5.7 den açıkça görülmektedir. Liç işlemi sırasında her bir numune alım süresinde yapılan pH ölçümü sonuçları sırasıyla 10,16; 10,08; 9,21; 8,05 ve 7,56'dır. Ölçülen pH değerleri çözelti içerisindeki NH_4OH derişiminin azaldığını göstermektedir.

Diğer deney şartlarının belirlenmesi için yapılan liç deneylerinde 60 °C sıcaklığı seçilmiştir.

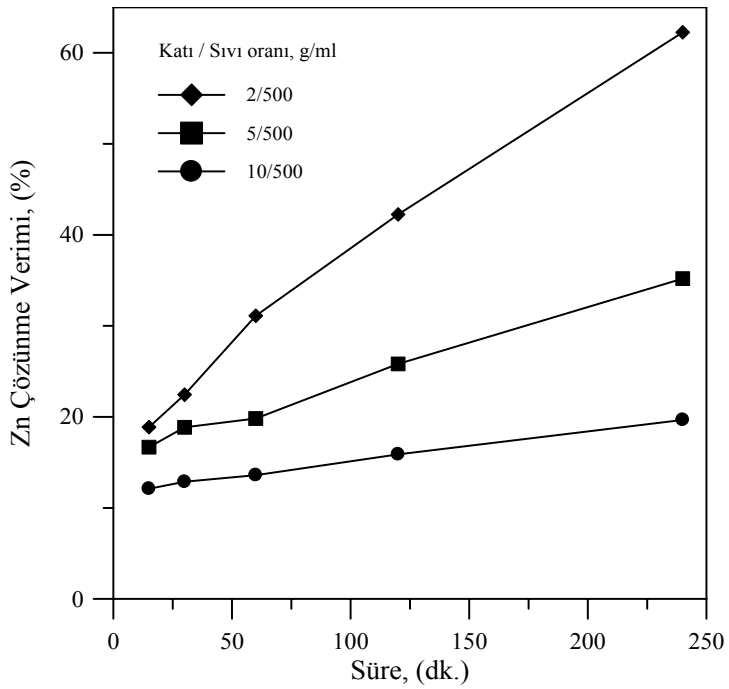
5.3.2.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri

Katı/sıvı oranının etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında, 60 °C sıcaklığında, 9 L/dk hava verilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler

2/500; 5/500 ve 10/500 g/ml katı/sıvı oranında yapılmıştır (80 ml değirmen hacmi düşünülerek). Elde edilen sonuçlar Çizelge5.10 ve Şekil 5.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.10. Katı/sıvı oranının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme verimi, (%)		
	2/500 g/ml	5/500 g/ml	10/500 g/ml
15	18,67	16,67	12,09
30	22,43	18,85	12,86
60	31,11	19,82	13,60
120	42,23	25,81	15,89
240	62,25	35,19	19,67



Şekil 5.8. Katı/sıvı oranının çinko çözünmesine etkisi.

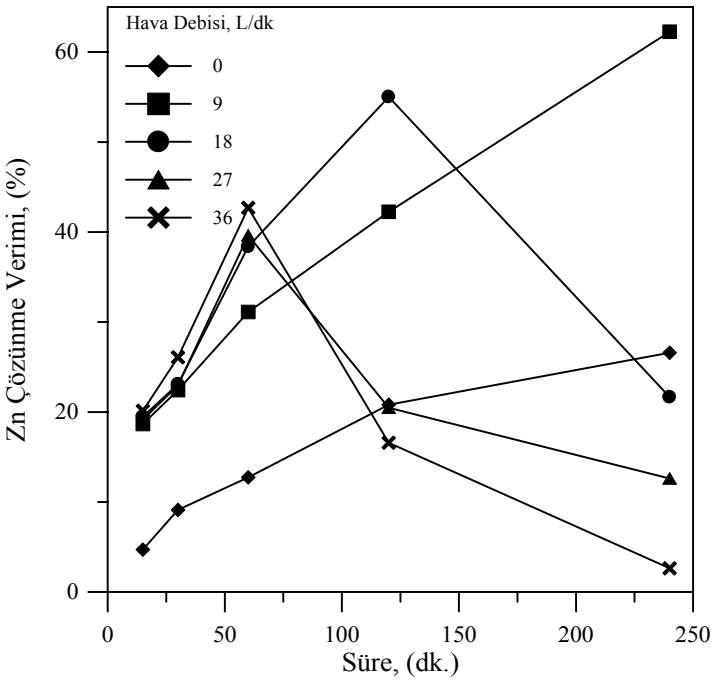
Çizelge 5.10 ve Şekil 5.8'in incelenmesinden anlaşılacağı gibi, katı/sıvı oranı arttıkça ZnS'den Zn çözünmesi azalmaktadır. 240 dakikalık bir liç işlemi sonunda 2/500 g/ml katı/sıvı oranında elde edilen Zn çözünmesi % 62,25 iken 10/500 g/ml katı/sıvı oranında bu değer % 19,67'dir. Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 2/500 g/ml katı/sıvı oranı seçilmiştir.

5.3.2.2.4. Hava debisinin etkisi deneyleri

Hava debisinin Zn çözünme hızına olan etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında, 60 °C sıcaklığında, 2/500 g/ml katı/sıvı oranında deneyler yapılmıştır. 0, 9, 18, 27 ve 36 L/dk olmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11 ve Şekil 5.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.11. Hava debisinin çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme verimi, (%)				
	0 L/dk	9 L/dk	18 L/dk	27 L/dk	36 L/dk
15	4,71	18,67	19,47	19,15	20,14
30	9,12	22,43	23,08	22,97	26,07
60	12,73	31,11	38,37	39,62	42,67
120	20,81	42,23	55,02	20,47	16,58
240	26,58	62,25	21,65	12,62	2,63



Şekil 5.9. Hava debisinin çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.11 ve Şekil 5.9'dan aşağıdaki sonuçlara varılması mümkündür;

i) İlk 60 dk için 9 - 36 L/dk hava ilavesi deneylerinde ulaşılan Zn çözünme verimleri birbirlerine yakın olmakla birlikte artış göstermektedir. Örneğin 60 dk için ulaşılan Zn çözünme verimi değerleri sırasıyla % 31,11; 38,37; 39,62 ve 42,67'dir. 120 dk sonunda 27 ve 36 L/dk hava ilavesi deneylerinde Zn çözünme veriminde azalma gözlenmektedir. 9 ve 18 L/dk da ise Zn çözünme verimi artmakta ve sırasıyla % 42,23 ve 55,02 verim değerlerine ulaşmaktadır. 240 dk sonunda 18 L/dk hava ilavesi deneyinde ise Zn çözünme veriminin azaldığı Çizelge 5.11 ve Şekil 5.9'dan görülmektedir.
ii) 240 dk sonucunda ölçülen pH değerleri her bir hava ilavesi deneyi için sırasıyla 9,59; 9,08; 8,05 ve 7,22'dir. pH'daki azalma çözelti içerisindeki NH_4OH derişiminin artan hava miktarı ile azaldığını göstermektedir.

Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 9 L/dk hava ilavesi seçilmiştir.

5.3.2.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi

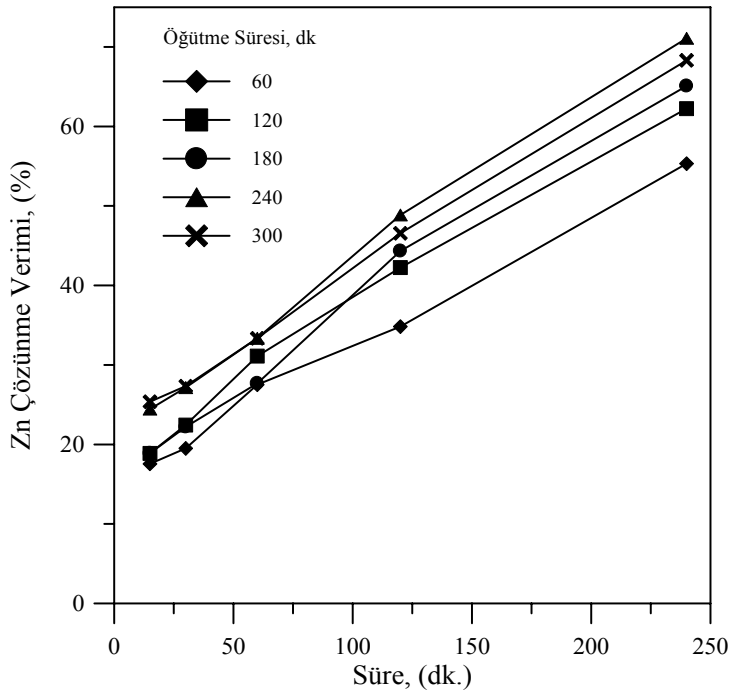
Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, 200 dev/dk karıştırma hızı, 60 °C sıcaklık, 2/500 g/ml katı/sıvı oranı, 9 L/dk hava, 3 M NH_4OH ve 1,5 g $CuSO_4.5H_2O$ şartları sabit tutularak liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. 0,45 M $(NH_4)_2CO_3$'ın 0,3 M'ı ile 2 g ZnS (% 45 öğütme hücresi doluluk oranı) değirmene beslenerek ve 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır. Arta kalan derişim miktarı kadar $(NH_4)_2CO_3$ liç işlemine ilave edilmiştir.

5.3.2.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri

Gezegensel değirmen öğütme süresinin Zn çözünme hızına etkisini araştırmak amacı ile 300 dev/dk dönüş hızı, 6:1 bilye-partikül oranı ve % 45 öğütme hücresi doluluk oranında deneyler 60, 120, 180 ve 240 dk öğütme süreleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.12 ve Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.12. Gezegensel değirmen öğütme süresinin çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme verimi, (%)				
	60 dk	120 dk	180 dk	240 dk	300 dk
15	17,56	18,67	18,89	24,21	25,36
30	19,49	22,43	22,21	27,67	27,33
60	27,50	31,11	27,68	33,32	33,35
120	34,82	42,23	44,33	48,86	46,55
240	55,30	62,25	65,09	71,09	68,32



Şekil 5.10. Gezegensel değirmen öğütme süresinin çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.12 ve Şekil 5.10'un incelenmesinden anlaşılacağı gibi,

i) Gezegensel değirmenin öğütme süresi 60 - 240 dk aralığında arttıkça Zn çözünmesi de artmaktadır. 240 ve 300 dk için yapılan deneylerde elde edilen Zn çözünme verimi ilk 60 dk liç süresinde birbiriyle nerdeyse aynıdır. 60 dk liç süresinin üzerindeki Zn çözünme verimi değerlerinde ise 300 dk değirmen süresi için Zn çözünme veriminde azalma gözlense de bir önceki öğütme süresi ile neredeyse aynı değere ulaşmıştır.

ii) 240 dk'lık bir liç işleminden sonra Zn çözünme verimi değerleri her bir öğütme süresi için sırasıyla % 55,30; 62,25; 65,09; 71,09 ve 68,32'dir. Elde edilen çözünme verimi değerlerinden de anlaşılacağı gibi, 60 dk öğütme süresi hariç, Zn çözünme verimindeki artış ortalama % 3 civarındadır. Öğütme süresinin artmasıyla, Zn çözünme verimindeki düşük artıştan sfaleritin zor aktive olduğu düşünülmektedir.

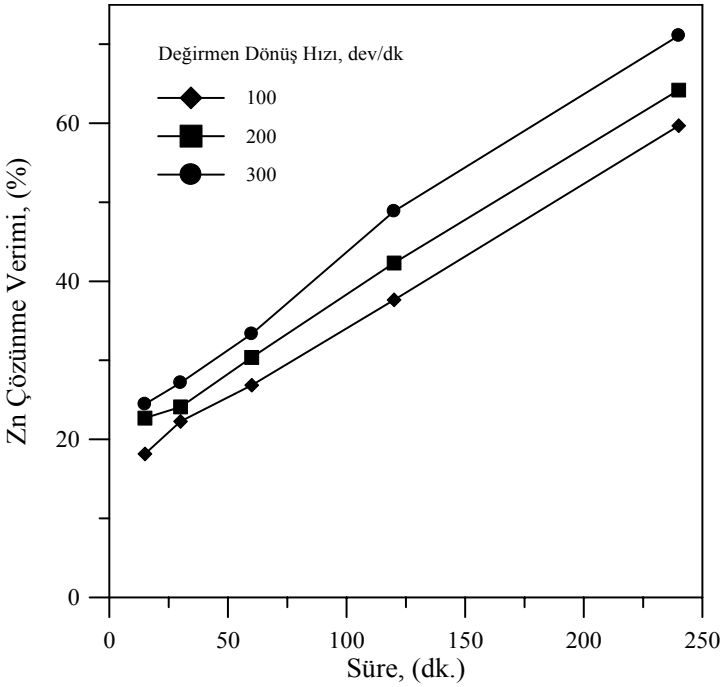
240 dk öğütme süresi, diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için seçilmiştir.

5.3.2.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri

Deneyler 100, 200 ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızlarında ve 6:1 bilye-partikül oranı, % 45 öğütme hücresi doluluk oranı ve 240 dk'lık öğütme süresi şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.13 ve Şekil 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Gezegensel değirmen dönüş hızının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme verimi, (%)		
	100 dev/dk	200 dev/dk	300 dev/dk
15	18,15	22,68	24,21
30	22,26	24,09	27,67
60	26,85	30,36	33,32
120	37,65	42,31	48,86
240	59,69	64,21	71,09



Şekil 5.11. Gezegensel değirmen dönüş hızının çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.13 ve Şekil 5.11 incelendiğinde,

i) Artan değirmen dönüş hızı ile Zn çözünme verimi de artan bir hızda artmaktadır. 240 dk bir liç işleminin sonunda ulaşılan Zn çözünme verimi değerleri 100; 200 ve 300 dev/dk dönüş hızları için sırasıyla % 59,69; 64,21 ve 71,09'dur. Artan değirmen dönüş hızı ile Zn çözünme veriminde yaklaşık % 6'lık bir artış gözlenmiştir.
ii) Her bir liç sürelerinde artan değirmen dönüş hızı için Zn çözünme verimleri incelendiğinde, verim değerlerindeki artış ortalama % 4 civarındadır. Bu artış, ZnS konsantresinin zor aktive olduğu yönünde düşünce oluşturmuştur.

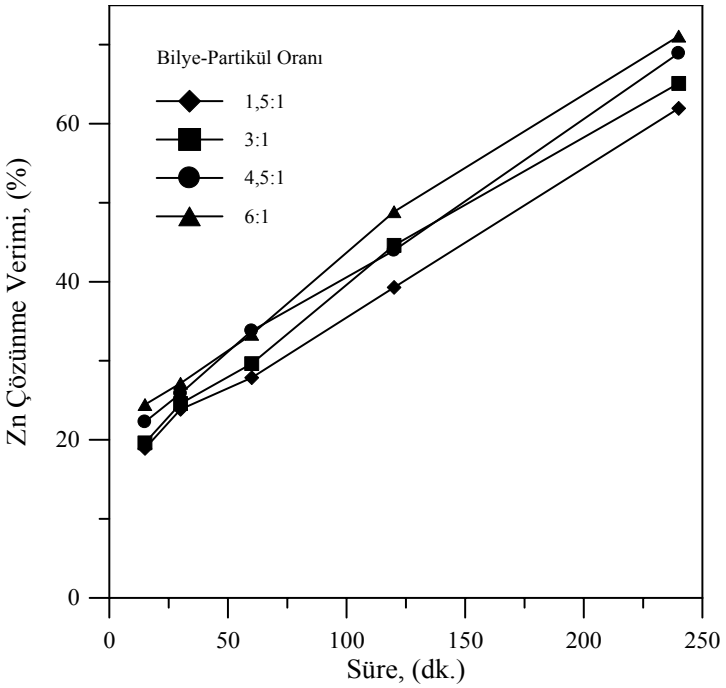
Diğer şartların tespiti için yapılan deneylerde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı seçilmiştir.

5.3.2.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri

Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 1,5:1; 3:1; 4,5:1 ve 6:1 oranlarında; 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, % 45 öğütme hücresi doluluk oranı ve 240 dk öğütme süresi şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.14 ve Şekil 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.14. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme verimi, (%)			
	1,5:1	3:1	4,5:1	6:1
15	18,90	19,60	22,26	24,21
30	23,85	24,58	25,86	27,67
60	27,85	29,63	33,79	33,32
120	39,28	44,59	43,95	48,86
240	61,95	65,11	68,91	71,09



Şekil 5.12. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.14 ve Şekil 5.12 incelendiğinde, artan bilye miktarı ile Zn çözünme verimi yaklaşık % 4'lük verim artışıyla artmaktadır. Yaklaşık % 4'lük artış ZnS'in öğütme ile zor aktive olabileceğini göstermektedir. 6:1 bilye - partikül oranında % 71,09 ile en çok Zn çözünme verimi değerine ulaşılmıştır. 6:1 bilye-partikül oranı diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için seçilmiştir.

5.3.2.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresinin doluluk oranının etkisi deneyleri

Öğütme hücresi doluluk oranının etkisi deneylerinde 30 adet bilyenin hacmi 17 ml olarak hesaplanmıştır. Öğütme hücresi doluluk oranının etkisini araştırmak amacıyla, 2 g ZnS ve 0,3 M (14,10 g) $(NH_4)_2CO_3$ oranı sabit tutularak 80 ml zirkonyum oksit öğütme hücresine beslenen toplam malzeme miktarı oranı değiştirilmemiştir. Kullanılan malzeme miktarı ve hacimleri Çizelge 5.15'de verilmiştir. (Liç işlemi için hazırlanan amonyak çözelti konsantrasyonu ve bakır (II) sülfat miktarı artan ZnS konsantre miktarına göre artırılmış ve azaltılmıştır.)

Çizelge 5.15. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri.

ZnS	1 g	2 g	3 g	4 g
$(NH_4)_2CO_3$	7,04 g	14, 10 g	21,13 g	28,17 g
ZnS + $(NH_4)_2CO_3$	4,35 ml	8,72 ml	13,07 ml	17,42 ml
distile su	5 ml	10 ml	15 ml	20 ml

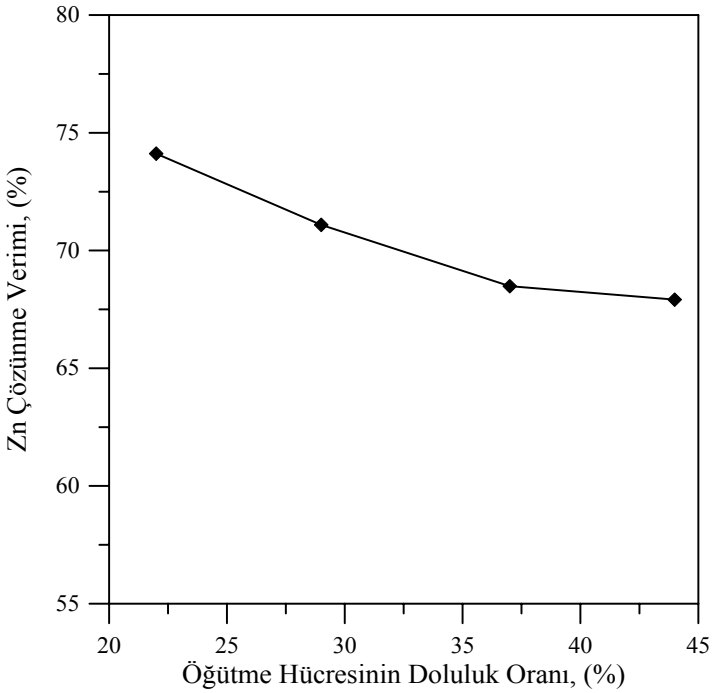
(ZnS ve $(NH_4)_2CO_3$ yoğunluğu sırasıyla 3,86 ve 1,72 g/cm^3)

Değirmene beslenen toplam malzeme hacmi ile bilye hacmi, toplam öğütme hücresi hacmine oranlandığında yaklaşık olarak % 33, 45, 57 ve 68 olarak bulunmuştur. 300 dev/dk dönüş hızı, 12:1 bilye-partikül oranı ve 120 dk öğütme süresi şarlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.16. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme verimi, (%)			
	% 33	% 45	% 57	% 68
15	25,32	24,21	20,02	19,10
30	31,56	27,67	25,53	21,54
60	36,86	33,32	29,74	29,92
120	54,48	48,86	40,94	43,54
240	74,12	71,09	68,48	67,91

240 dk için elde edilen Zn çözünme verimi değerlerine karşılık öğütme hücresi doluluk oranı grafiği çizilmiş ve Şekil 5.13'de gösterilmiştir.



Şekil 5.13. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının çinko çözünmesine etkisi.

Şekil 5.13'den de açıkça görülebileceği gibi, % 33 ve 57 öğütme hücresi doluluk oranı aralığında Zn çözünme veriminde % 3'lük bir azalış gözlenmektedir. % 57'nin üzerindeki öğütme hücresi doluluk oranında ise % 1'lik bir azalma

sözkonusudur. Öğütme hücresi doluluk oranının artmasıyla Zn çözünme veriminde belirgin bir azalma gözlenmemiştir. Öğütme hücresi doluluk oranı deneylerinden elde edilen deney sonuçlarına göre, ZnS konsantresinin zor aktive olduğu düşünülmektedir.

5.3.3. ZnS'nin çözünmesi

Amonyak düşük fiyatı, toksin özelliği, korozif olması ve hepsinden daha ziyade düşük buhar basıncında iyi kompleks oluşturma yeteneği gibi birkaç doğal avantaja sahiptir. Bu yüzden bakır ve çinko konsantrelerinin amonyak liçi ile çözündürülmesi geniş ölçüde araştırılmıştır (Evans ve ark., 1964; Stanzyk ve Rompacek, 1966).

Amonyak sulu ortamda ortamın pH'ını arttırdığı 4.3.3. Bölümde ve eşitlik (4.2)'de verilmiştir. Ayrıca oksijen varlığında amonyak Cu ve Zn ile kompleks oluşturmaktadır.

O_2 basıncı altında sfaleritin amonyaklı ortamda çözünmesi aşağıdaki tepkimeye göre ilerlemektedir (Tozawa ve ark., 1976).

$$ZnS + 4NH_3 + 2O_2 \rightarrow Zn(NH_3)_4SO_4 \qquad (5.7)$$

Cu(II) amonyaklı sistemlerde çözünmüş amin ile ve en stabil formu olan tera-amin ile kompleks oluşturmaktadır. Liç yöntemlerinde, Cu(II)'nin katalizör olarak kullanılması ile muhtemel üç yoldan meydana gelebilecek çözünme aşağıda verilen tepkimelere göre gerçekleşmektedir (Nelen ve Sobol, 1959).

a) ZnS'nin reaksiyona girmesiyle CuS reaksiyon ürünü olarak oluşmaktadır.

$$ZnS + Cu(NH_3)_4^{+2} \rightarrow Zn(NH_3)_4^{+2} + CuS \qquad (5.8)$$

CuS'nin oksidasyonundan $Cu(NH_3)_4^{+2}$ yeniden oluşmaktadır.

$$CuS + 4NH_3 + 2O_2 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{+2} + SO_4^{-2} \qquad (5.9)$$

b) ZnS'nin reaksiyona girmesiyle Cu_2S reaksiyon ürünü olarak oluşmaktadır.

$$2ZnS + 2Cu(NH_3)_4^{+2} \rightarrow 2Zn(NH_3)_4^{+2} + Cu_2S + S^0 \quad (5.10)$$

Cu_2S'nin oksidasyonundan $Cu(NH_3)_4^{+2}$ yeniden oluşmaktadır.

$$Cu_2S + S^0 + 8NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2Cu(NH_3)_4^{+2} + 2SO_4^{-2} \quad (5.11)$$

Kuvvetli bazik ortamda elementel sülfür ortamda bulunan oksijen varlığında oksitlenerek SO_4^{-2} dönüşür. CuS ve Cu_2S formları Ghosh ve ark. (1989) tarafından yapılan sfaleritin oksidatif amonyak liçi çalışmasında gözlenmiştir.

c) Aşağıda verilen redoks çifti :

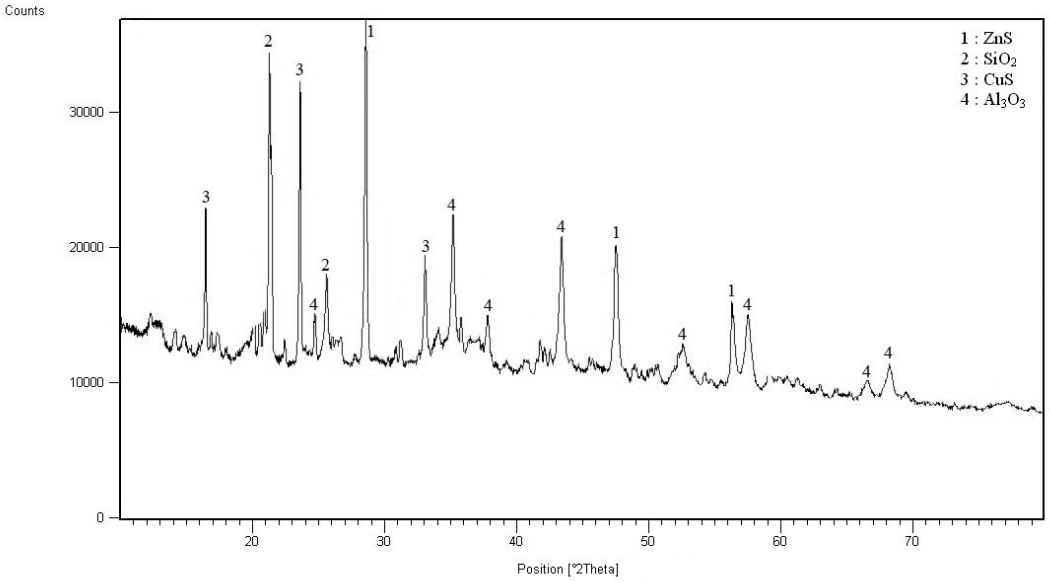
$$ZnS + 8Cu(NH_3)_4^{+2} + 4H_2O \rightarrow 8Cu(NH_3)_2^{+2} + Zn(NH_3)_2^{+} + SO_4^{-2} + 8NH_4^{+} + 4NH_3 \quad (5.12)$$

$$8Cu(NH_3)_2^{+} + 16NH_3 + O_2 + 4H_2O \rightarrow 8Cu(NH_3)_4^{+2} + 8OH^{-} \quad (5.13)$$

Toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir.

$$ZnS + 4NH_3 + 2O_2 + Cu(NH_3)_4^{+2}\ 4H_2O \rightarrow Zn(NH_3)_4^{+2} + SO_4^{-2} + Cu(NH_3)_4^{+2} \quad (5.14)$$

ZnS ile amonyak liçinde pH dengesini (tamponunu) sağlamak için $(NH_4)_2CO_3$ değirmene ve çözeltiye ilave edilmiştir. 240 dk öğütme süresinde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızında, 6:1 bilye - partikül oranında ve % 45 öğütme hücresi doluluk oranında ve 200 dev/dk karıştırma hızı, 60 °C sıcaklık, 2/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava ilave edilerek 240 dk'lık bir liç işleminden sonra elde edilen keke XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.14'de verilmiştir.



Şekil 5.14. 240 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları.

Şekil 5.14'den de görüleceği gibi kek ZnS, silikat (SiO_2), kovellin (CuS) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) içermektedir. Bakır (II) sülfat amonyaklı ortamda aşağıda verilen tepkimeye göre $Cu(NH_3)_4^{+2}$ oluşur.

$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{+2} + SO_4^{-2} \quad (5.15)$$

$Cu(NH_3)_4^{+2}$ ZnS ile tepkimeye girerek eşitlik (5.8)'e göre CuS'yi oluşturur. Denklem (5.8); (5.9) ve (5.15) birleştirilmesinden aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$ZnS + CuSO_4 + 8NH_3 + 2O_2 \rightarrow Zn(NH_3)_4^{+2} + Cu(NH_3)_4^{+2} + 2SO_4^{-2} \quad (5.16)$$

Eşitlik (5.16)'da verilen toplam tepkimeye, tamponu sağlamak için değirmene eklenen $(NH_4)_2CO_3$'ın da eklenmesi ile aşağıdaki eşitlik bulunmuştur.

$$2ZnS + (NH_4)_2CO_3 + CuSO_4 + 8NH_3 + 2O_2 \rightarrow 2Zn(NH_3)_4^{+2} + Cu(NH_3)_4^{+2} + CO_3^{-2} + 2SO_4^{-2} + S^0 \quad (5.17)$$

5.3.4. Çözünme Kinetiği

Bölüm 3.3'de verilen çözünme kinetik modelleri sıcaklığın Zn çözünmesine olan etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlara uygulanmış ve çözünmenin Küçülen Partikül Modelinden film difüzyonuna uyduğu bulunmuştur.

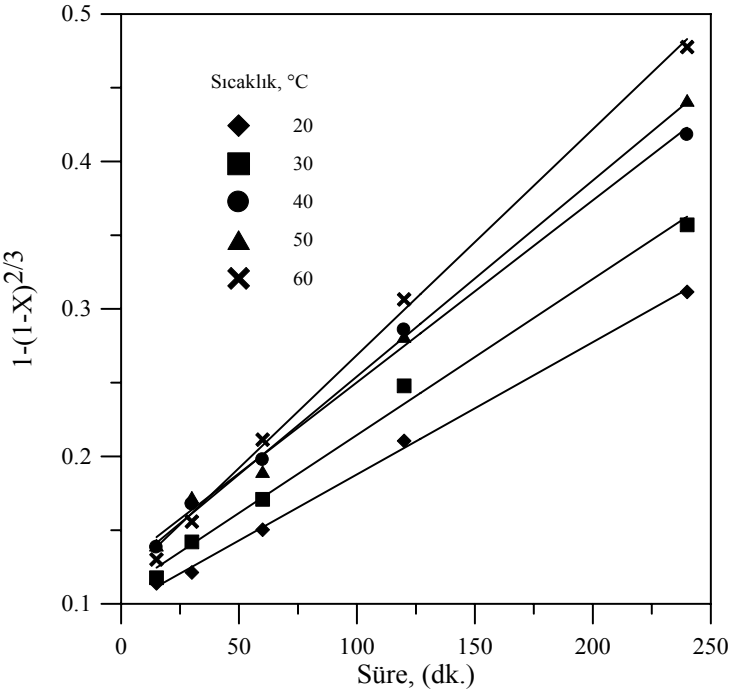
Küçülen Partikül Modelinde zamana bağlı olarak tane boyutunda sürekli bir küçülme gerçekleşmektedir. Tane boyutunun dışında akışkan bir film tabakası oluşmaktadır. Reaktifin akışkan film tabakasından geçişiyle difüzyon meydana gelmektedir (Levensiple, 1974). Bu modele ait olan eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$1-(1-X)^{2/3} = k_d t \qquad (5.18)$$

Sfalerit konsantresi için her bir sıcaklıkta film difüzyon için elde edilen model grafiği ve çözünme modeli için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.17 ve Şekil 5.15'de verilmiştir.

Çizelge 5.17. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

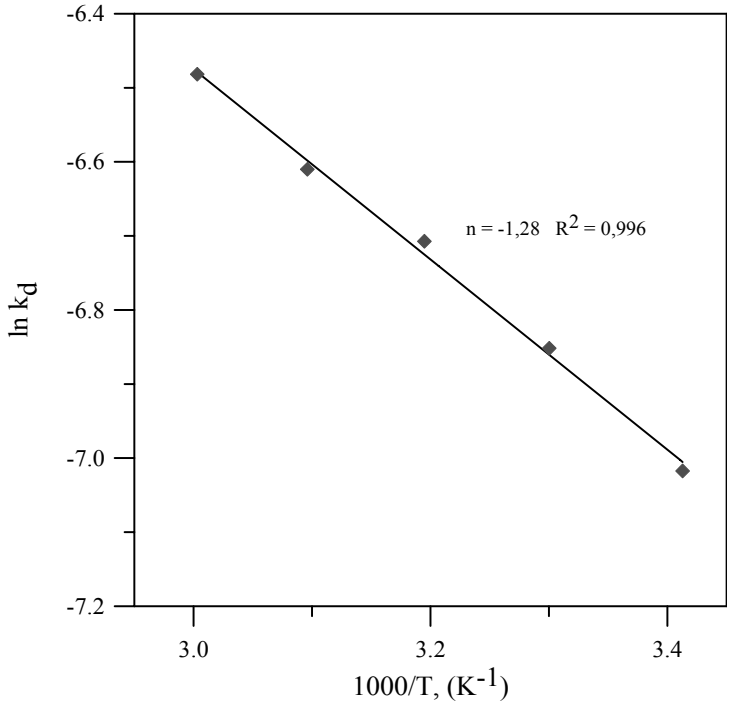
Sıcaklığın Etkisi (°C)	Film Difüzyon Modeli $(1-(1-X)^{2/3})$	
	Hız Sabiti $(k_d)\text{x}10^{-3}$	Korelasyon Katsayısı (R^2)
20	0,896	0,998
30	0,106	0,995
40	0,122	0,996
50	1,328	0,996
60	1,539	0,998



Şekil 5.15. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi: Film difüzyon modeli.

Bu çalışma için elde edilen Arrhenius grafiği Şekil 5.16'da verilmiştir. 20 - 60 °C sıcaklık aralığında elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 10,68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çözünme kinetiğinin kimyasal reaksiyon veya difüzyon ile kontrol edildiği sistemler için Ea'nın uygun olduğu değerler Bölüm 4.3.4'de verilmiştir. Hesaplanan bu değer (10,68 kJ/mol) difüzyon ile kontrol edilen sistemler için uygun olduğu görülmektedir.

Babu ve ark., (2002) amonyaklı ortamda yaptıkları çalışmada, kimyasal reaksiyon modeli için aktivasyon enerjisini 41 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Nelen ve Sobol, (1959) amonyaklı ortamda sfaleritin oksidasyon kinetiğini çalışmışlar ve aktivasyon enerjisini 56,5 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Ghosh ve ark., (2002a) sfaleritin amonyaklı ortamda çözündürülmesini çalışmışlardır. Yaptıkları kinetik incelemede çözünmenin küçülen çekirdek modeline uyduğunu belirleyerek aktivasyon enerjisinide 44,3 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Ghosh ve ark., (2002b) sfaleritin amonyaklı ortamda Cu^{+2} iyonu varlığında çözünebilirliğini çalışmışlardır. Yaptıkları kinetik incelemede aktivasyon enerjisini 48,3 kJ/mol bulmuşlardır. Aydogan ve ark., (2005b) sfaleritin amonyaklı ortamda çözünme kinetiğini incelemişler ve aktivasyon enerjisini 43 kJ/mol olarak bulmuşlardır.



Şekil 5.16. Arrhenius grafiği.

5.3.5. Farklı öğütme koşullarının çinko çözünme hızına etkisi

Bu çalışmada sfalerit minerali mekanokimyasal yöntemle, amonyaklı ortamda amonyum karbonat ile tamponlanarak atmosferik koşullarda çözündürülmeye çalışılmıştır. Daha önceki yapılan liç çalışmalarında, Umetsu ve ark. (1967) kompleks Cu - Zn sülfür konsantresine (% 19,80 Zn ve % 10,10 Cu) amonyak liçi çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık, oksijen basıncı, karıştırma hızı, katı oranı ve NH_3 / (Cu +Zn) oranının Zn, Cu ve S çözündürülmesine olan etkisi araştırılmıştır. 115 °C'nin üzerinde oksijen basıncından çok az etkili olduğunu bulmuşlardır. Rao ve ark (1992) kompleks sülfürlü bileşimlerden bakır ve çinko çözünme kinetiğini amonyaklı ortamda araştırmışlardır. 70 - 100 °C sıcaklık aralığında yapılan kinetik incelemede, çinko çözünmesinin küçülen çekirdek modeline; buna karşın bakır çözünmesinin difüzyon modeline uyduğu bulunmuştur. Nelen ve Sobol (1959) sfaleritin amonyaklı ortamda oksidasyon kinetiğini çalışmışlardır. Oksijenin, sıcaklığın, amonyak derişiminin, karıştırma hızının ve Cu^{+2} iyonlarının sfaleritten çinko çözündürülmesine olan etkisini araştırmışlardır. Amonyak derişimi, sıcaklık,

oksijen basıncı ve Cu^{+2} iyon miktarının çinko çözünmesi ile doğru orantılı olarak arttığını bulmuşlardır.

Ghosh ve ark. (2002a,b) sfaleritin oksidatif ortamda amonyak liçini çalışmış, Cu^{+2} ilavesi ve Cu^{+2} ilavesi olmadan çinko çözünmesine olan etkisi olarak iki başlık altında çalışmalarını yayınlamışlardır. Birinci bölümde yapmış oldukları çalışmalarda, oksijenin etkisi, pH, amonyak konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık ve tane boyutunun çinko çözünme hızına olan etkisini araştırmışlardır. Zn çözünme hızının karıştırma hızından ve pH'dan bağımsız olduğunu ve Zn çözünmesini 130 °C'de 3 saatin sonunda % 54 olarak bulmuşlardır. Çalışmanın ikinci bölümünde, Cu^{+2} iyonlarının amonyaklı ortamda sfaleritten çinko çözündürülmesine olan etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada oksijen basıncı, sıcaklık, tane boytu, pH, amonyak ve Cu^{+2} derişimlerinin çinko çözünmesine olan etkisi araştırmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda, 130 °C'de 3 saatin sonunda % 85 Zn çözünme verimine ulaşmışlardır.

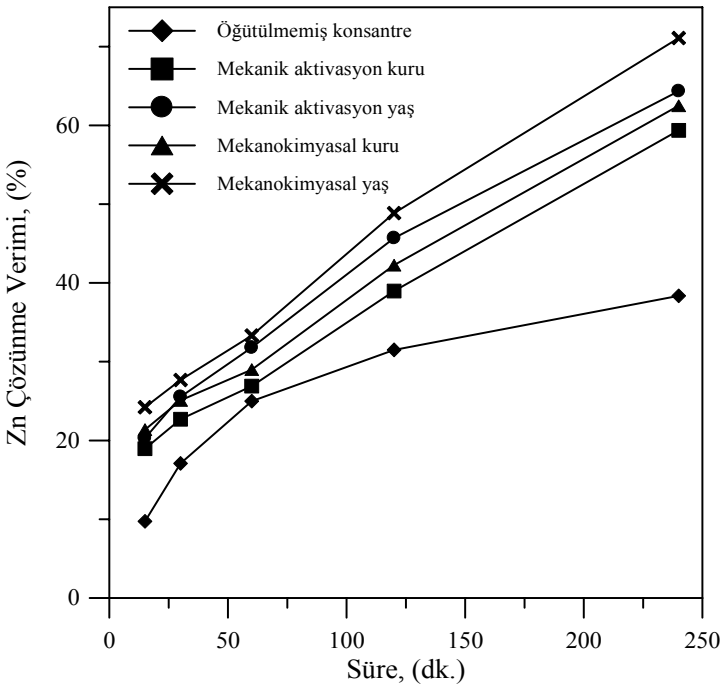
Tkáová ve ark. (1993), mekanik aktive edilmiş Cu-Pb-Zn kompleks cevherininden çinkonun selektif olarak kazanımını hidrojenperoksitli ortamda çalışmışlardır. Sfaleritten çinko kazanımı değirmende kalma süresi ile oluşan yeni yüzeylere ve bu yüzeylerden reaktifin temasına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Baláž ve Ebert (1991), vibrasyon değirmen ile mekanik aktivasyon yapılan sfaleritin yüzey değişimini BET, SEM, XRD ve EPR metodlarını kullanarak araştırmıştır. Mekanik aktivasyon yapılmış sfalerite % 5 hidrojen peroksit ilavesi ile liç işlemi yapılmış ve oda sıcaklığında atmosferik basınç altında % 65 - 100 çinko kazanımına ulaşmışlardır. Bu çalışmalara karşılık mekanokimyasal yöntemle sfalerit mineralinden çinko kazanımına yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu bölümde farklı öğütme koşullarında ZnS'den Zn çözünme hızının nasıl etkilendiği konusunda bir değerlendirme ortaya konması amaçlanmıştır. Bu amaçla, öğütmenin etkin olarak gerçekleştiği ortamı belirlemek ve mekanik aktivasyonun mu veya mekanokimyasal öğütmenin mi daha etkin olduğunu tespit etmektir. Yapılan deneylerden ele edilen optimum koşullara göre çalışmalar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.18 ve Şekil 5.17'de verilmiştir. Ayrıca, değirmen tarafından öğütülen malzemeye aktarılan stresin aynı kalması düşünülerek mekanokimyasal öğütmedeki malzeme miktarı (2 g ZnS + 14,13 g $(NH_4)_2CO_3$) sabit tutularak, 16,13 g ZnS konsantresi değirmene beslenerek mekanik aktivasyon

yapılmıştır. Aktive edilen ZnS konsantresinden 2 g alınarak liç işlemine tabi tutulmuştur. Orijinal konsantre ve mekanik aktivasyon yapılan deneylerde liç işlemi, mekanokimyasal aktivasyonda gezegensel değirmene beslenen reaktif ile liç deneyinde kullanılan reaktif bir araya getirilerek çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Böylece konsantre ile tepkimeye giren reaktif konsantrasyonu korunmuştur.

Çizelge 5.18. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında çinko çözünme hızının belirlenmesi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi, (%)				
	Kon.	Mekanik aktivasyon kuru	Mekanik aktivasyon yaş	Mekanokimyasal kuru	Mekanokimyasal yaş
15	9,73	18,95	20,30	21,37	24,21
30	17,08	22,69	25,53	25,08	27,67
60	24,98	26,89	31,78	28,99	33,32
120	31,49	38,96	45,69	42,25	48,86
240	38,35	59,38	64,35	62,49	71,09



Şekil 5.17. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında çinko çözünme hızının belirlenmesi.

Gezegensel değirmende öğütme yapılmamış olan ZnS konsantresi ile yapılan deneyde, Zn çözünme hızı zamanla azalan bir hızda artmaktadır. Değirmende mekanik aktivasyona veya mekanokimyasal yönteme tabi tutulan ZnS konsantreleri ile yapılan deneylerde ise Zn çözünme hızı artan bir hızda artmaktadır.

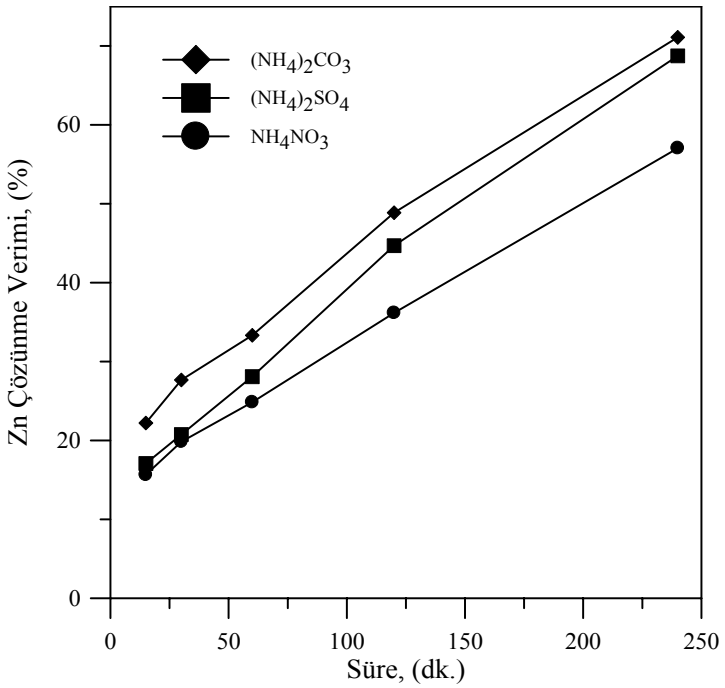
Gezegensel değirmende yapılan yaş öğütmenin kuru öğütmeye göre daha etkin olduğu Çizelge 5.18 ve Şekil 5.17'den görülmektedir. Öğütme işlemi 15 dakika yapılıp, 15 dakika dinlendirilerek öğütme hücresi içerisindeki sıcaklık artışı önlenmeye çalışılmıştır. Sıcaklık artışının önlenme sebebi, zamanla kuru öğütmede öğütme hücresi kenarında ve bilyeler üzerinde öğütülen malzemenin yapışmasını önlemek içindir. Fakat 15 dakika öğütme işleminin ardından yapılan kontrollerde, öğütülen malzemelerin bir kısmında yapışma olduğu gözlenmiştir. Değirmen haznesine yapışan numuneler hazneden ayrıt edilerek yeniden öğütmeye katılmıştır. Yaş öğütmede ise bu problemler yaşanmamasına karşın, sıcaklık artışı ile mineralin etkilenmemesi için öğütme 15 dakika yapılıp 15 dakika dinlendirilmiştir. Yaş öğütmenin daha etkin bir şekilde gerçekleştiği elde edilen Zn çözünme verimi değerlerinden de anlaşılabilmektedir. Örneğin 240 dk bir öğütme ve ardından 240 dk bir liçten sonra mekanokimyasal yaş öğütme için Zn çözüne verimi % 71,09 iken mekanik aktivasyon yapılmış yaş öğütme için % 64,35'dir. Kuru öğütme için Zn çözünme verimi değerleri sırasıyla % 62,49 ve 59,38'dir.

Mekanik aktivasyon ile mekanokimyasal yöntem kıyaslandığında, her iki öğütme koşulunda da mekanokimyasal yöntemin daha etkin olduğu Çizelge 5.18 ve Şekil 5.17'den görülmektedir.

Farklı tamponlar kullanılarak ($(NH_4)_2CO_3$ ve NH_4NO_3) ZnS'den Zn çözünmesine olan etkisi araştırılmıştır. Deneyler, $(NH_4)_2CO_3$ için belirlenmiş olan optimum derişim değeri baz alınarak diğer tamponlar için de uygulanmıştır.

Çizelge 5.19. Farklı tamponların çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi, (%)		
	$(NH_4)_2CO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4NO_3
15	22,21	17,08	15,66
30	27,67	20,74	19,85
60	33,32	28,08	24,85
120	48,86	44,68	36,16
240	71,09	68,76	57,06



Şekil 5.18. Farklı tamponların çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.19 ve Şekil 5.18'den de görülebileceği gibi ZnS'den Zn çözünme hızı artan bir hızla artmaktadır. En iyi Zn çözünme verimine $(NH_4)_2CO_3$ ile yapılan tamponlamada ulaşılmıştır. $(NH_4)_2SO_4$ ile yapılan tamponlamada ise Zn çözünme verimi değeri yaklaşık % 3'lük bir azalmayla gerçekleştiği Çizelge 5.19'dan görülmektedir. NH_4NO_3 ile yapılan tamponlamada Zn çözünme verimi % 57,06 da kalmıştır. NH_4NO_3 ile yapılan tamponlamada uygun derişim değerleri bulunarak ZnS'den Zn kazanılabileceği elde edilen Zn çözünme verimine göre düşünülebilir.

5.4. Toz Klor Etkisi Deneyleri

5.4.1. Metot

Bu çalışmada, toz klorun (Cl_2) ZnS'den Zn çözündürülmesine olan etkisi araştırılmıştır. Pen Chlor 90 marka triklorolsoslyonürik asit esaslı % 90 aktif klor içeren toz klor deneylerde kullanılmıştır. Deneyler, Bölüm 4.3.1'deki şartlarda hava ilavesi olmadan gerçekleştirilmiştir.

Gezegensel değirmene, sfalerit numunesi ile uygun stokiyometrik oranlarda toz Cl_2 ilave edilerek öğütme yapılmıştır. Ayrıca, öğütülen malzeme ile bilyenin ve öğütme haznesinin yapışmasını önlemek amacıyla 10 ml distile su ilave edilerek öğütme gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda, 1 lt hacmindeki beherlerde 500 ml'lik uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış Cl_2 çözeltisi kullanılmıştır. Mekanokimyasal öğütme sonucunda elde edilen numune üzerinde liç, sıcak su banyosunda ve mekanik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle uygun klor miktarı belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra, liç parametrelerinin belirlenmesi için, karıştırma hızının, sıcaklığın ve katı oranının etkisi araştırılmıştır. Gezegensel değirmen şartlarının etkisini araştırmak için, öğütme süresi, değirmen dönüş hızı, bilye - partikül oranı ve öğütme hücresi doluluk oranının etkisi araştırılmıştır.

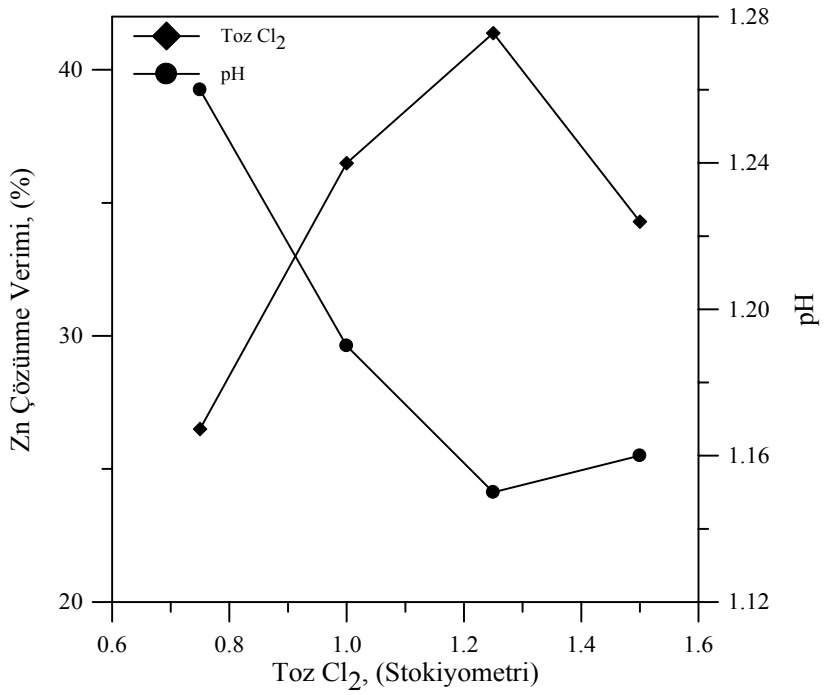
5.4.2. Bulgular

5.4.2.1. Toz klor miktarının belirlenmesi

400 dev/dak, 40 ºC sıcaklığında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında, 60 dakika liç süresi ve gezegensel değirmende ise 300 dev/dk dönüş hızı, 10:1 bilye-partikül oranı, 5 g ZnS, 120 dakika öğütme süresi ile deneyler gerçekleştirilerek toz Cl_2'un etkisi araştırılmıştır. ZnS'deki Zn'nin stokiyometrik (kimyasal formül) miktarına göre, 0,75; 1; 1,25 ve 1,5 stokiyometrik oranlarda (2,79; 3,72; 4,65 ve 5,58 g) toz Cl_2 gezegensel değirmene ZnS konsantresi ile beslenerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.20 ve Şekil 5.19'da verilmiştir.

Çizelge 5.20. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi.

	Toz Cl_2, (stokiyometri)			
	0,75	1	1,25	1,5
Zn (%)	26,50	36,49	41,38	34,29
pH	1,26	1,19	1,15	1,16



Şekil 5.19. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi.

Çizelge 5.20 ve Şekil 5.19 incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür,

i) 0,75 - 1,25 stokiyometrik oran aralığında artan Cl_2 miktarı ile ZnS'den Zn çözünme verimi de artmaktadır. Örneğin 60 dk yapılan liç deneyinden sonra Zn çözünme verimi değeri sırasıyla % 26,50 ve 41,38'dir.

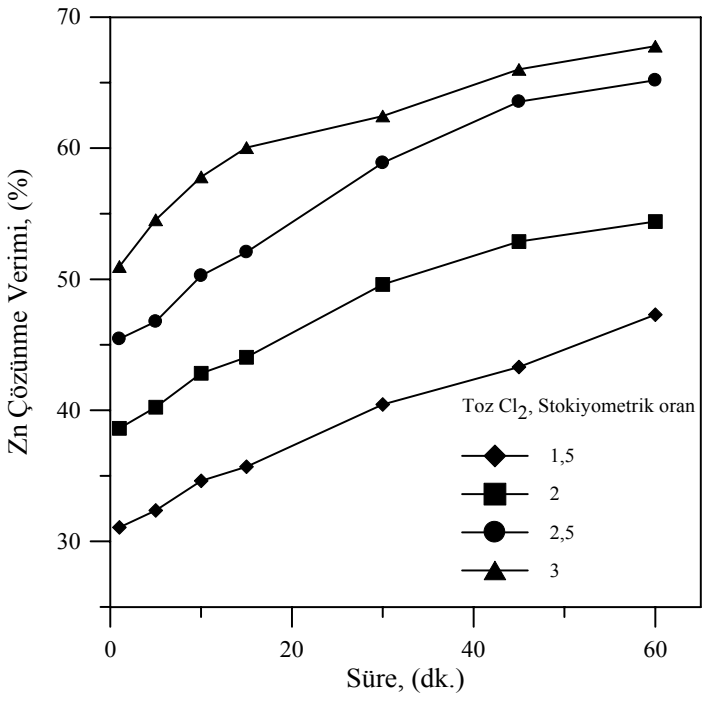
ii) 1,5 stokiyometrik oranda yapılan öğütmede, Cl_2 gazı çıkışı ile az miktarda numunenin öğütme hücresi kenarına çıktığı gözlenmiştir. Zn çözünme verimindeki azalmanın buradan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Değirmene beslenen uygun toz Cl_2 miktarı stokiyometrinin 1,25 katı olarak bulunmuştur.

ZnS'den Zn çözünme verimini artırmak amacıyla, gezegensel değirmende 1,25 stokiyometrik oranda ZnS konsantresi ile yapılan toz Cl_2'lu öğütmeye ilave olarak uygun stokiyometrik oranlarda hazırlanmış Cl_2 çözeltileri ile liç gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 1,5; 2; 2,5 ve 3 (5,58; 7,44; 9,30 ve 11,16 g) stokiyometrik oranlarda deneyler yapılmıştır. Bu stokiyometrik oranların 1,25'lik toz Cl_2 oranı değirmene beslenmiş ve aradaki stokiyometrik oran farkı liç çözeltisine ilave edilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.21 ve Şekil 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.21. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi, (%)			
	1,5 sto.	2 sto.	2,5 sto.	3 sto.
1	31,06	38,62	45,45	50,97
5	32,36	40,23	46,76	54,53
10	34,61	42,82	50,27	57,81
15	35,69	44,04	52,07	60,05
30	40,44	49,60	58,87	62,46
45	43,30	52,87	63,55	66,01
60	48,29	54,39	65,19	67,78



Şekil 5.20. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi.

Çizelge 5.21 ve Şekil 5.20 den elde edilen sonuçlara göre, artan Cl_2 miktarı ile Zn çözünme verimi de artmaktadır. 60 dk bir liç işleminden sonra ulaşılan Zn çözünme verimleri sırasıyla % 48,29; 54,39; 65,19 ve 67,78'dir. 2,5 ve 3 stokiyometrik oranlarda Zn çözünme verimi birbirlerine yakındır. Diğer parametrelerin incelenmesi için stokiyometrik oran 2,5 seçilmiştir. pH değerleri ise 1,10 ile 0,92 arasındadır.

5.4.2.2. Liç şartlarının belirlenmesi

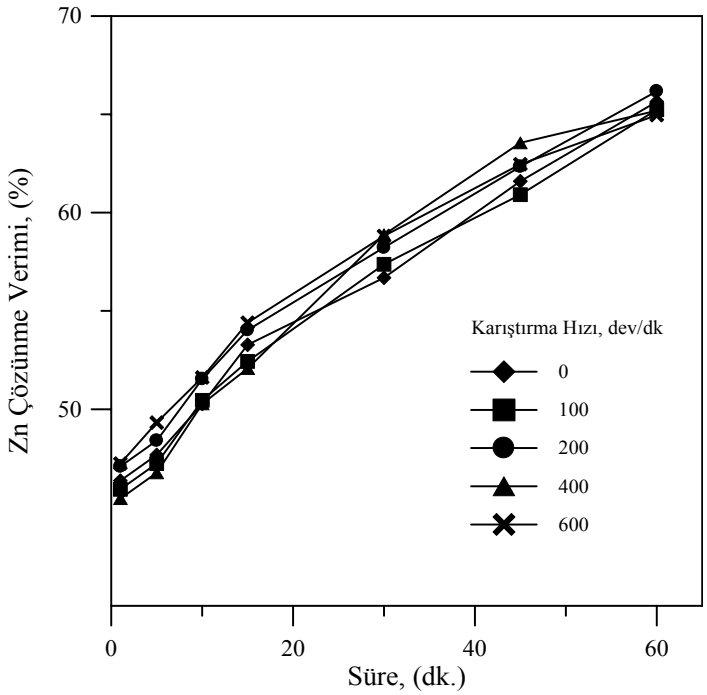
Liç şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, gezegensel değirmen şartları sabit tutulmuştur. Değirmen şartları, 300 dev/dk dönüş hızı, 10:1 bilye-partikül oranı, stokiyometrinin 2,5 katı toz Cl_2'un 1,25 katı ile 5 g ZnS (% 40 öğütme hücresi doluluk oranı), 120 dakika öğütme süresi ile 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır.

5.4.2.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri

Karıştırma hızının ZnS'den Zn çözünmesine olan etkisini araştırmak amacıyla, 40 ºC sıcaklığında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında ve stokiyometrinin 1,25 katı toz Cl_2 ile hazırlanan çözeltide liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 0, 100, 200, 400 ve 600 dev/dk karıştırma hızı aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.22 ve Şekil 5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.22. Karıştırma hızının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi, (%)				
	0	100	200	400	600
1	46,37	45,93	47,09	45,45	47,24
5	47,68	47,24	48,40	46,76	49,32
10	50,27	50,45	51,53	50,27	51,61
15	53,27	52,43	54,32	52,07	54,40
30	56,68	57,37	58,22	58,87	58,81
45	61,60	60,91	62,34	63,55	62,46
60	65,65	65,24	66,17	65,19	64,96



Şekil 5.21. Karıştırma hızının çinko çözünmesine etkisi.

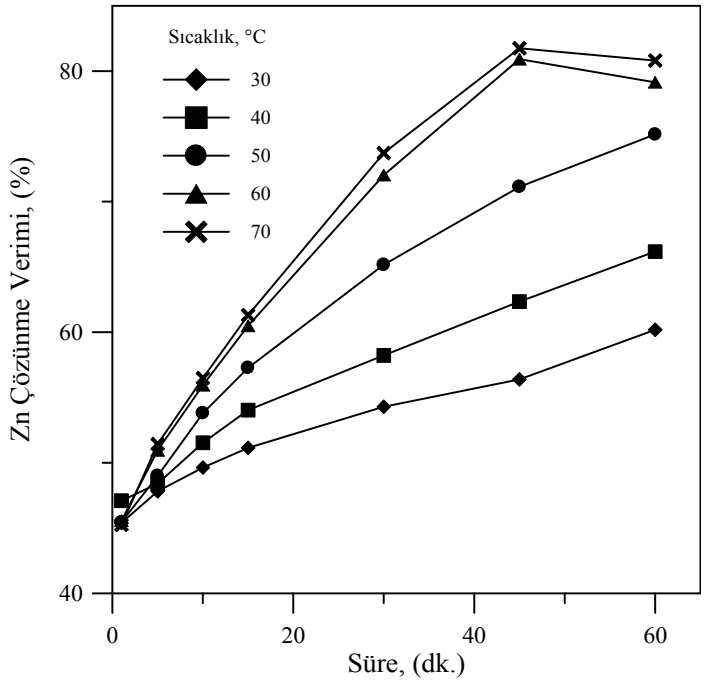
Çizelge 5.22ve Şekil 5.21'in incelendiğinde ZnS'den Zn çözündürülmesinin karıştırma hızından bağımsız olduğu görülmektedir. 60 dk liç deneyinin sonucunda, % 65,65; 65,24; 66,17; 65,19 ve 64,96 Zn çözünme verimi değerleri sırasıyla 100; 200; 400 ve 600 dev/dk karıştırma hızları için elde edilmiştir. Diğer liç şartlarının belirlenmesinde ve liç çözeltisinin homojenliğini sağlamak amacıyla 200 dev/dk karıştırma hızı seçilmiştir.

5.4.2.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri

Sıcaklığın Zn çözünmesine etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında ve 5/500 g/ml katı/sıvı oranında deneyler yapılmıştır. 30 - 70 °C aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.23 ve Şekil 5.22'de verilmiştir.

Çizelge 5.23. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi, (%)				
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
1	45,38	47,09	45,45	46,56	45,24
5	47,81	48,40	48,99	50,94	53,07
10	49,63	51,53	53,79	55,94	56,48
15	51,14	54,32	57,27	60,48	61,30
30	54,29	58,22	65,16	72,03	73,72
45	56,38	62,34	71,12	80,91	81,75
60	60,19	66,17	75,16	79,14	80,81



Şekil 5.22. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.23 ve Şekil 5.22'nin incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür;

i) 30 - 60 °C aralığında artan sıcaklık ile birlikte Zn çözünme hızı artan bir hızda artmaktadır. 30 °C'de Zn çözünme verimi % 60,19'a 60 dk'lık bir liç

deneyinden sonra ulaşmıştır. 60 °C'de ise % 80,91 Zn çözünme verimine 45 dk da ulaşılmıştır.

ii) 60 - 70 °C'de Zn çözünme verimi değerleri birbirlerine çok yakındır. İlk 45 dk liç süresinde her iki sıcaklık için zamanla Zn çözünme verimi artarken, 45 dk üzerinde küçük bir azalma gözlenmiştir. Zn çözünme verimindeki azalmadan dolayı liç süresi 45 dk olarak yapılmasına karar verilmiştir.

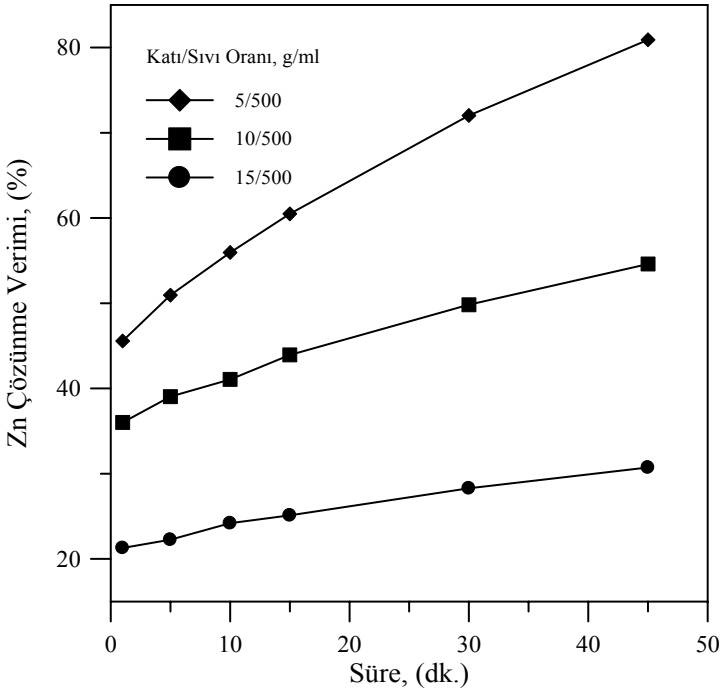
Yapılacak olan diğer liç deneylerinde sıcaklık 60 °C olarak seçilmiştir.

5.4.2.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri

Katı/sıvı oranının etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında, 60 °C sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. 80 ml değirmen hacmi göz önünde tutularak deneyler, 5/500; 10/500 ve 15/500 g/ml katı/sıvı oranlarında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.24 ve Şekil 5.23'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.24. Katı/sıvı oranının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi, (%)		
	5/500 g/ml	10/500 g/ml	15/500 g/ml
1	46,56	36,01	21,29
5	50,94	39,04	22,25
10	55,94	41,06	24,19
15	60,48	43,93	25,11
30	72,03	49,82	28,27
45	80,91	54,59	30,73



Şekil 5.23. Katı/sıvı oranının çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.24 ve Şekil 5.23'ün incelenmesinden anlaşılacağı gibi, katı/sıvı oranı arttıkça Zn çözünmesi azalmaktadır. 45 dakikalık bir liç işlemi sonunda 5/500 g/ml katı/sıvı oranında elde edilen Zn çözünmesi % 80,91 iken 15/500 g/ml katı/sıvı oranında bu değer % 30,73'tür. Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 5/500 g/ml katı/sıvı oranı seçilmiştir.

5.4.2.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi

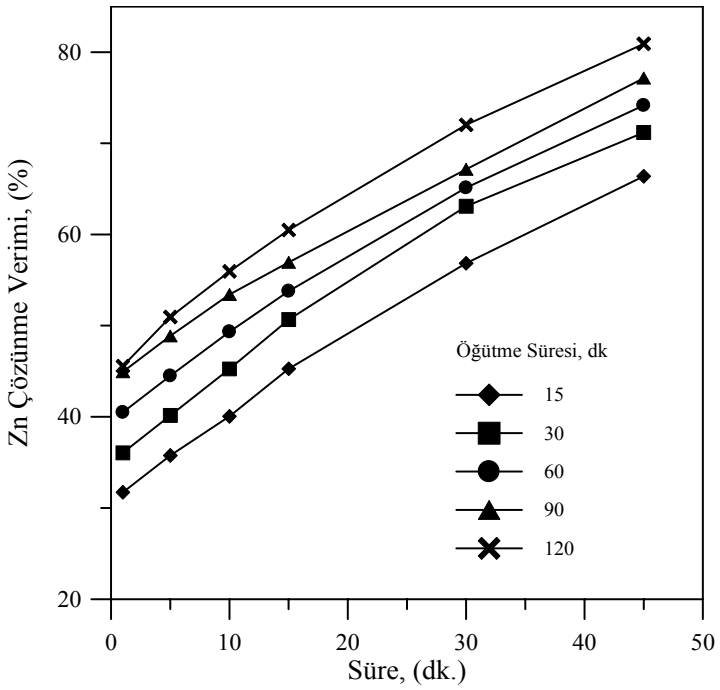
Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, yukarıda belirlenen liç şartları sabit tutulmuştur. 200 dev/dk karıştırma hızı, 60 °C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında ve stokiyometrinin 1,25 katı toz Cl_2 ile hazırlanmış çözeltiyle liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrinin 1,25 katı toz Cl_2, 5 g ZnS (% 40 öğütme hücresi doluluk oranı) ve 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır.

5.4.2.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri

Gezegensel değirmen öğütme süresinin Zn çözünme hızına etkisini araştırmak amacı ile 300 dev/dk dönüş hızı, 10:1 bilye-partikül oranı ve % 40 öğütme hücresi doluluk oranında deneyler 15, 30, 60, 90 ve 120 dk öğütme süreleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.25 ve Şekil 5.24'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.25. Gezegensel değirmen öğütme süresinin çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi, (%)				
	15 dk.	30 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.
1	13,73	28,04	35,49	41,94	46,56
5	23,76	37,15	42,50	47,86	50,94
10	34,05	45,25	49,33	53,42	55,94
15	42,27	50,66	53,79	56,93	60,48
30	54,84	63,09	65,11	67,14	72,03
45	66,37	71,19	74,17	77,16	80,91



Şekil 5.24. Gezegensel değirmen öğütme süresinin çinko çözünmesine etkisi.

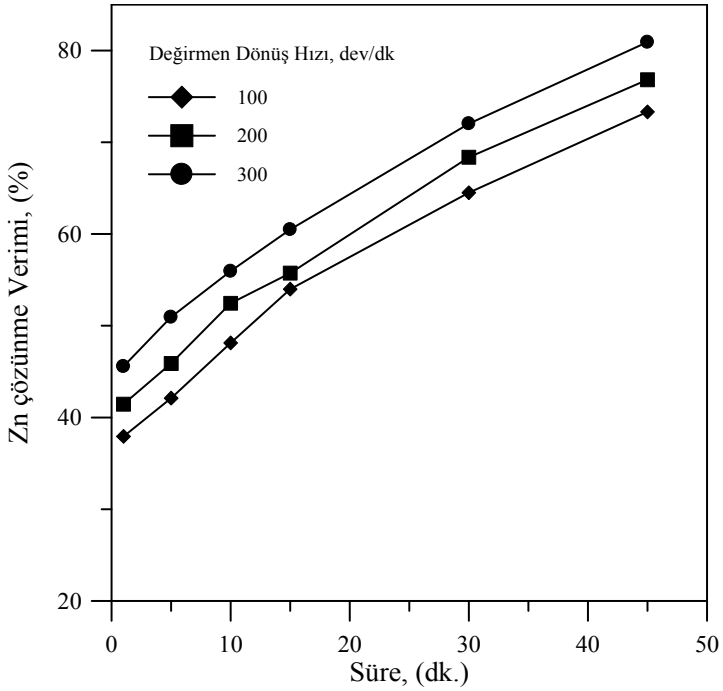
Çizelge 5.25 ve Şekil 5.24'ün incelenmesinden anlaşılacağı gibi, artan öğütme süresi ile Zn çözünme hızı da artmaktadır. Örneğin 45 dk bir liç deneyinin sonucunda, 15 ve 120 dk öğütme süreleri için elde edilen Zn çözünme verimi değerleri sırasıyla % 66,37 ve 80,91'dir. Diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için 120 dk öğütme süresi seçilmiştir.

5.4.2.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri

Deneyler 10:1 bilye-partikül oranı, % 40 öğütme hücresi doluluk oranı ve 120 dk öğütme süresi şartlarında 100, 200 ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızlarında yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.26 ve Şekil 5.25'de verilmiştir.

Çizelge 5.26. Gezegensel değirmen dönüş hızının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi, (%)		
	100 dev/dak	200 dev/dak	300 dev/dak
1	37,94	41,44	46,56
5	42,11	45,88	50,94
10	48,12	52,44	55,94
15	53,98	55,72	60,48
30	64,49	68,36	72,03
45	73,31	76,81	80,91



Şekil 5.25. Gezegensel değirmen dönüş hızının çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.26 ve Şekil 5.25'in incelenmesinden anlaşılacağı gibi,

i) Artan değirmen dönüş hızı ile Zn çözünme hızı da artan bir hızda arttığı görülmektedir. Örneğin 45 dk liç deneyinin ardından elde edilen Zn çözünme verimi değerleri 100, 200 ve 300 dev/dk için sırasıyla % 73,31; 76,81 ve 80,91'dir.
ii) Artan değirmen dönüş süreleri ile her bir liç süresi için elde edilen Zn çözünme verimi değerleri incelendiğinde, çözünme değerlerinde ortalama % 4'lük bir artış gözlenmiştir. Zn çözünme verimindeki bu artış ZnS konsantresinin zor aktive olduğu yönünde düşünce oluşturmaktadır.

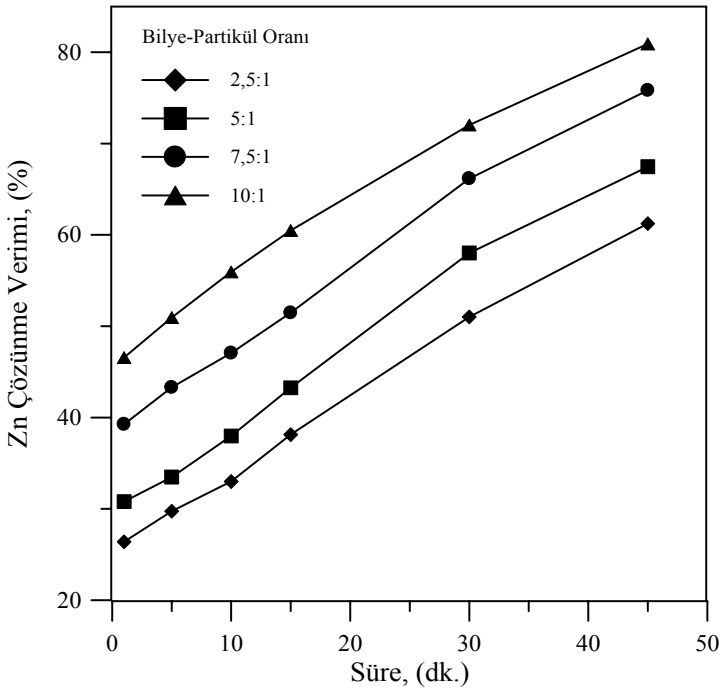
Diğer şartların tespiti için yapılan deneylerde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı seçilmiştir.

5.4.2.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri

Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının etkisi deneyleri 2,5:1; 5:1; 7,5:1 ve 10:1 oranlarında; 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, % 40 öğütme hücresi doluluk oranı ve 120 dk öğütme süresi şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.27 ve Şekil 5.26'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.27. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme verimi, (%)			
	2,5:1	5:1	7,5:1	10:1
1	26,39	30,78	39,26	46,56
5	29,73	33,47	43,3	50,94
10	32,98	37,97	47,06	55,94
15	38,12	43,24	51,47	60,48
30	51,01	58,01	66,16	72,03
45	61,23	67,46	75,84	80,91



Şekil 5.26. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.27 ve Şekil 5.26 incelendiğinde, artan bilye miktarı ile Zn çözünme verimi yaklaşık % 6'lık verim artışıyla artmaktadır. Zn çözünme verimindeki ortalama % 6'lık artış ZnS konsantresinin zor aktive olduğu düşündürmektedir. 10:1 bilye - partikül oranında % 80,91 ile en çok Zn çözünme verimi değerine ulaşılmıştır. 10:1 bilye-partikül oranı diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için seçilmiştir.

5.4.2.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresinin doluluk oranının etkisi deneyleri

Değirmende kullanılan 30 adet bilyenin hacmi 17 ml olarak hesaplanmıştır. Öğütme hücresinin doluluk oranının etkisini araştırmak amacıyla, 5 g ZnS ve stokiyometrinin 1,25 katı toz Cl_2 (4,65 g) oranı sabit tutularak 80 ml zirkonyum oksit öğütme hücresine beslenen toplam malzeme miktarı oranı değiştirilmemiştir. Kullanılan malzeme miktarı ve hacimleri Çizelge 5.28'de verilmiştir. Liç deneylerinde kullanılan ve stokiyomerinin 1,25 katı toz Cl_2 ile hazırlanan çözeltide artan ZnS konsantresi oranınca arttırılmıştır (toz Cl_2 miktarını belirlenmesi deneylerinde stokiyometrinin 1,5 katı (5,58 g) deneyinde Cl_2 gazı ve malzeme çıkışı gözlendiği için 5,58 g toz Cl_2 miktarının altında deneyler yapılmıştır).

Çizelge 5.28. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri.

ZnS	2,5 g	5 g	5,5 g	6 g
Cl_2	2,28 g	4,65 g	5,02 g	5,47 g
ZnS + Cl_2	2,11 ml	4,28 ml	4,64 ml	5,06 ml
distile su	5 ml	10 ml	11 ml	12 ml

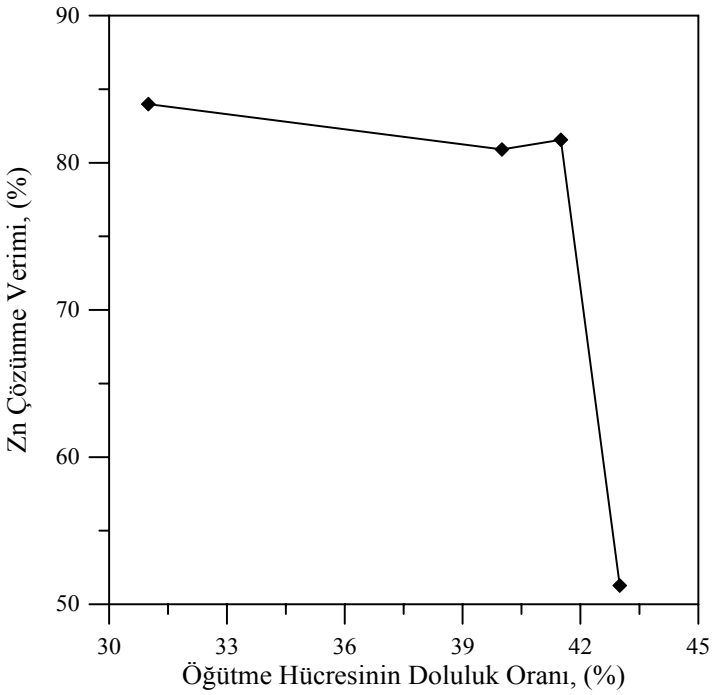
(ZnS ve Cl_2 yoğunluğu sırasıyla 3,86 ve 1,56 g/cm^3)

Değirmene beslenen toplam malzeme hacmi ile bilye hacmi, toplam öğütme hücresi hacmine oranlandığında yaklaşık olarak % 31, 40, 41 ve 43 olarak bulunmuştur. 300 dev/dk dönüş hızı, 10:1 bilye-partikül oranı ve 120 dk öğütme süresi şartlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.29'da verilmiştir.

Çizelge 5.29. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının çinko çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme verimi, (%)			
	% 31	% 40	% 41	% 43
1	46,86	46,56	44,49	19,65
5	52,02	50,94	51,34	26,87
10	59,21	55,94	54,95	38,76
15	64,78	60,48	62,13	41,19
30	74,89	72,03	74,09	46,17
45	83,99	80,91	81,57	51,27

240 dk için elde edilen Zn çözünme verimi değerlerine karşılık öğütme hücresinin doluluk oranı grafiği çizilmiş ve Şekil 5.27'de gösterilmiştir.



Şekil 5.27. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının çinko çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.29 ve Şekil 5.27 incelendiğinde,

i) % 31 ve 41 öğütme hücresi doluluk oranı aralığında Zn çözünme verimi değerleri neredeyse aynı kamıştır. Örneğin 45 dk liç deneyinin ardından % 31, 40 ve 41 değirmen şarj oranları için elde edilen Zn çözünme verimi değerleri sırasıyla % 83,99; 80,91 ve 81,57'dir.
ii) % 43 öğütme hücresi doluluk oranında yapılan deneyde, 1 dk liç süresi sonunda % 19,65 Zn çözünme verimine ulaşılırken diğer şarj oranları için ortalama % 45 Zn çözünme verimi gerçekleşmiştir. Elde edile sonuçlara göre % 43 şarj oranında etkin bir öğütme gerçekleşmediği anlaşılmaktadır. Ayrıca öğütme sırasında Cl_2 gazı çıkışı gözlenmiştir. Liç deneyinin ilk anından itibaren Zn çözünmesindeki azalmanın bu yüzden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

% 41 öğütme hücresi doluluk oranı optimum değer olarak seçilmiştir.

5.4.3. ZnS'nin çözünmesi

Bölüm 4.4.3'de sülfürlü minerallerin klorürlü ortamda kazanılması hakkında bilgi verilmiştir. Hidrometalurjide yıllardan beri klorürlü bileşikler kullanılmakta ve çeşitli metallerin kazanımları yapılmaktadır. Ferrik klorürlü ortamda sfaleritin liçi çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmıştır (Dutrizac ve MacDonald, 1978; Venkataswamy ve Khangaonhar, 1981; Rath ve ark., 1988; Neou-Singouna ve Fourlaris, 1990; Godocikova ve ark., 2002b; Aydogan ve ark., 2005a).

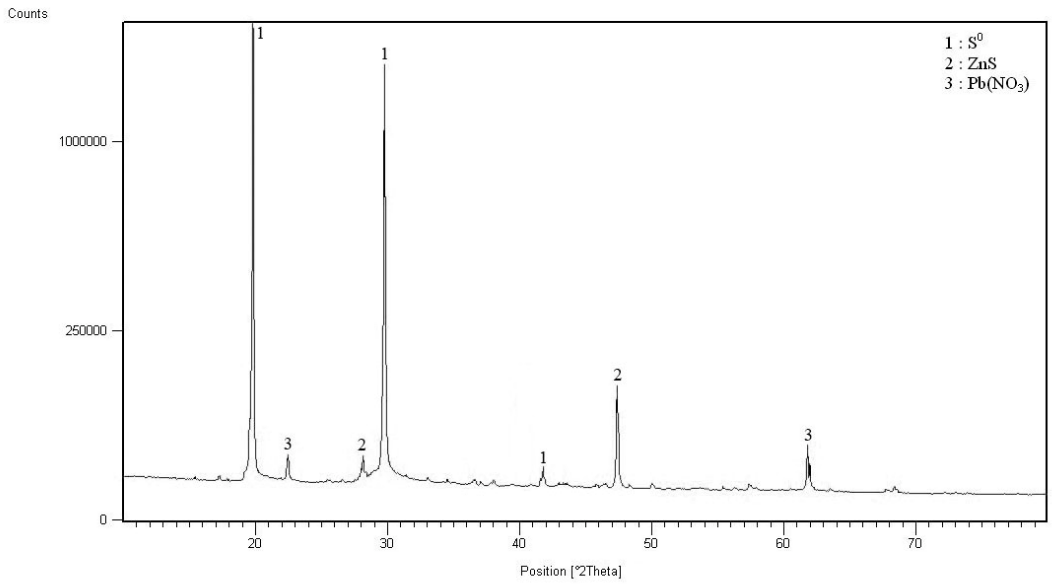
Vazerlis (1987) hidrojen peroksit ve hidroklorik asitli ortamda çinko - demir sülfürlü konsantresin çözündürülmesini çalışmıştır. Ekinci ve ark. (1998) doygun klorür çözeltisinde sfalerit ve piritin çözünebilirliğini araştırmışlardır. Artan klor gazı akışı ve karıştırma hızı ile çinko çözünmesinin arttığını bulmuşlardır. Olanipekun ve Oderinde (1999) hidroklorik asitli ortamda sfaleritin çözündürülmesini araştırmışlardır. Çinko çözünme hızının sıcaklık ve reaktif konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu bulmuşlardır. Ucar (2009) sfaleritin çözünme kinetiğini sodyum klorat ile hidroklorik asitli ortamda araştırmış ve

karıştırma hızından Zn çözünmesinin bağımsız olduğunu bulmuştur. Sıcaklık ve reaktif konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak Zn çözünmesinin arttığını bildirmiştir.

Jena ve ark. (1999) klor gazı ilavesi ile sfaleritin çözünme kinetiğini çalışmalarına karşın Ekinci ve ark. (1998) klorürlü çözeltilerde sfaleritin çözünme kinetiğini araştırmışlar ve klorürlü ortamda sfaleritin çözünme reaksiyonunu aşağıda verilen tepkimeye göre ilerlediğini belirtmişlerdir.

$$ZnS_{(k)} + Cl_{2(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + S^{0}_{(k)} \qquad (5.19)$$

ZnS ile toz klor liçinde 120 dk öğütme süresinde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızında, 10:1 bilye - partikül oranında ve % 40 öğütme hücresi doluluk oranında ve 200 dev/dk karıştırma hızı, 60 °C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında 45 dk'lık bir liç işleminden sonra elde edilen keke XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28. 45 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları.

Şekil 5.28'den de görüleceği gibi kek, başlıca elementel kükürt içermektedir. Ayrıca sfalerit ve kurşun nitrat ($PbNO_3$) bulunmaktadır. Bulunan $PbNO_3$, sfalerit

konsantresinde az miktarda bulunan kurşun ile toz klorun dolgu malzemesinden gelen azot ve oksijen ile oluştuğu düşünülmektedir.

Yapılan liç işleminde ilk dakikada Zn çözünmesi % 46,56'dır. Bu çözünme değeri gezegensel değirmende ZnS ile toz Cl_2 arasında yer değiştirme reaksiyonunu olduğunu göstermektedir. Değirmende reaksiyona girmeyen ZnS ise klor çözeltisi ile yapılan liç deneyi ile kazanılmıştır. Değirmende ve liç deneyinde çözünmenin eşitlik (5.19)' a göre ilerlediği söylenilebilir.

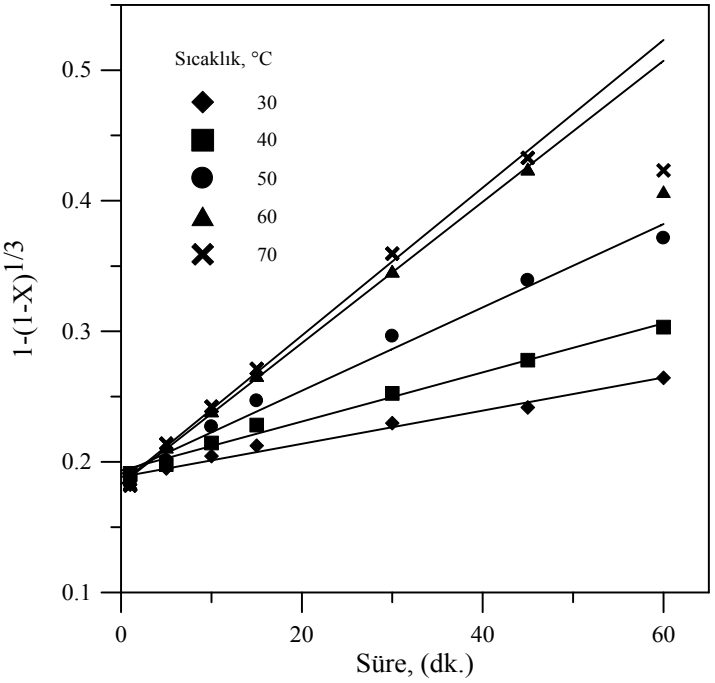
5.4.4. Çözünme Kinetiği

Bölüm 3.3'de verilen çözünme kinetik modelleri sıcaklığın Zn çözünmesine olan etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlara uygulanmış ve çözünmenin kimyasal reaksiyon modeline uyduğu bulunmuştur. Bu modele ait olan denklem Bölüm 4.3.4'de verilmiştir.

Sfalerit konsantresi için her bir sıcaklıkta kimyasal reaksiyon kontrollü durumlar için elde edilen model grafiği ve çözünme modeli için görünür hız sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 5.30 ve Şekil 5.29'da verilmiştir.

Çizelge 5.30. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

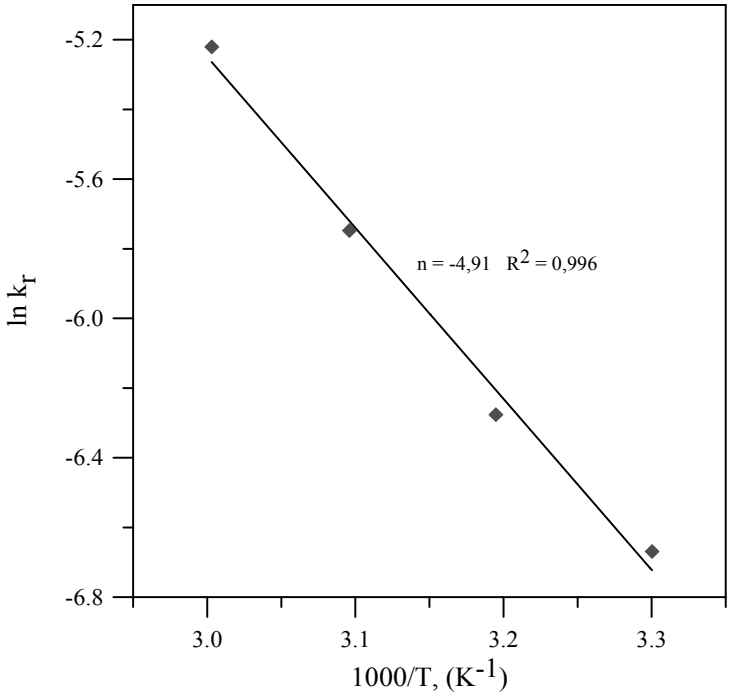
Sıcaklığın Etkisi (°C)	Kimyasal Model $(1-(1-X)^{1/3})$	
	Hız Sabiti $(k_r)\text{x}10^{-3}$	Korelasyon Katsayısı (R^2)
20	0,896	0,998
30	0,106	0,995
40	0,122	0,996
50	1,328	0,996
60	1,539	0,998



Şekil 5.29. Sıcaklığın çinko çözünmesine etkisi: Kimyasal reaksiyon modeli.

Bu çalışma için elde edilen Arrhenius grafiği Şekil 5.30'da verilmiştir. 30 - 60 °C sıcaklık aralığında elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 40,82 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çözünme kinetiğinin kimyasal reaksiyon veya difüzyon ile kontrol edildiği sistemler için Ea'nın uygun olduğu değerler Bölüm 4.3.4'de verilmiştir. Hesaplanan bu değerin (40,82 kJ/mol) kimyasal reaksiyon ile kontrol edilen sistemler için uygun olduğu görülmektedir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından sfaleritin farklı Cl_2'lu reaktifler kullanarak çözündürülmesinden aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve bazı çalışmalara ait aktivasyon enerjileri verilmiştir. Dutrizac ve MacDonald (1978), Bobeck ve Sue (1985) ferrik klorürlü ortamda aktivasyon enerjisini sırasıyla 41,8 ve 46,9 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Mizoguchi ve Habashi (1981) hidroklorik asitli ortamda aktivasyon enerjisini 15 kj/mol bulmuşlardır. Ekinci ve ark. (1998) doygun klorürlü ortamda Ea : 22,68 kJ/mol hesaplamışlardır. Aydogan ve ark. (2005a) ferrik klorür ve hidroklorik asitli ortamda Ea : 45,3 kJ/mol ve Ucar (2009) sodyum klorat ve hidroklorik asitli ortamda Ea : 41,1 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.



Şekil 5.30. Arrhenius grafiği.

5.4.5. Farklı öğütme koşullarının çinko çözünme hızına etkisi

Bu çalışmada sfalerit mineralinin mekanokimyasal yöntemle, toz klor kullanılarak çözündürebileceği ortaya konmuştur. Daha önceki yapılan, sfaleritin çeşitli klorürlü ortamlardaki liç çalışmaları Bölüm 5.4.3'de bahsedilmiştir.

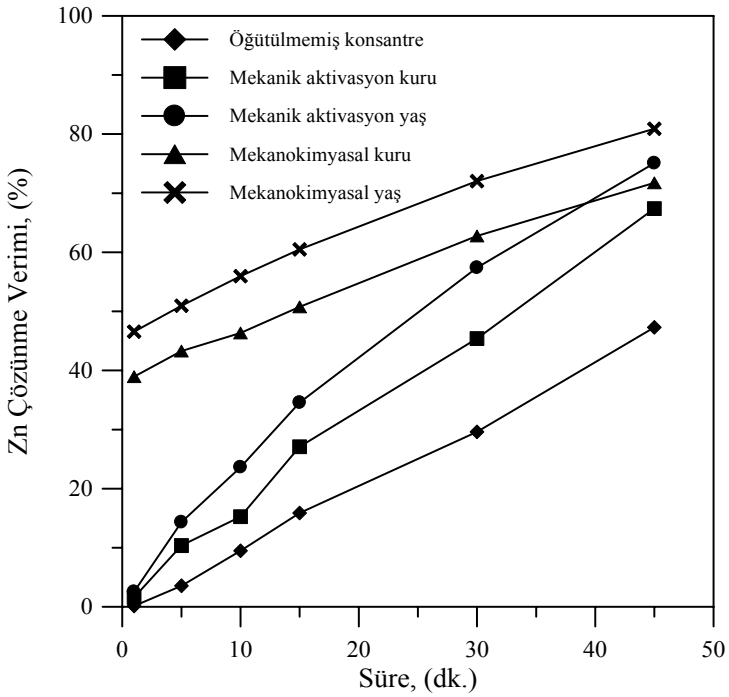
Huiping Hu ve ark. (2004), mekanik olarak aktive edilmiş sfalerit liçinin atmosferik öğütmeye etkisini araştırmışlardır. Deneylerde gezegensel değirmen ile mekanik aktivasyon yapılmışlardır. Aktive edilmiş safaleritten 2 g alarak $FeCl_3$ ve HCl ile liç işlemi yapmışlardır. Sonuç olarak atmosferik ortamda mekanik aktivasyon yapılan sfaleritten çinko kazanımını gerçekleştirmişlerdir (% 92 Zn).

Baláž ve ark. (2004) demir tozu ile galen, kalkopirit, sfalerit ve kalkozinin mekanokimyasal davranışını çalışmışlardır. Yapılan XRD analizleri sonucuna göre demir tozu ile ZnS arasında reaksiyonun çok az olduğunu ve zamanla ZnS tane boyutunun azaldığını bulmuşlardır. Bu çalışmaya karşılık klorürlü bir reaktif ile safleritin mekanokimyasal yöntemle kazanılmasına yönelik bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Bu bölümde, ZnS'den Zn çözünme hızının farklı öğütme koşullarında nasıl etkilendiği konusunda bir değerlendirme yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, öğütmenin etkin olarak gerçekleştiği ortamı tespit etmek ve mekanik aktivasyonun mu veya mekanokimyasal öğütmenin mi daha etkin olduğunu saptamaktır. Mekanik aktivasyon deneylerinde, değirmen tarafından öğütülen malzemeye aktarılan stresin aynı kalması için, mekanokimyasal öğütmede kullanılan 9,65 g (5g ZnS + 4,65 g toz Cl_2) malzeme değirmene ZnS konsantresi olarak beslenmiştir. Ayrıca, öğütülmemiş konsantre ve mekanik aktivasyon yapılan deneylerde, mekanokimyasal yöntemde değirmene beslenen reaktif liç çözeltisine ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerden ele edilen optimum koşullara göre çalışmalar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.31 ve Şekil 5.31'de verilmiştir.

Çizelge 5.31. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında çinko çözünme hızının belirlenmesi.

Süre (dk.)	Zn Çözünme Verimi, (%)				
	Kon.	Mekanik aktivasyon kuru	Mekanik aktivasyon yaş	Mekanokimyasal kuru	Mekanokimyasal yaş
1	0,12	1,61	2,54	38,94	44,49
5	3,56	10,36	14,32	43,27	51,34
10	9,48	15,25	23,63	46,34	54,95
15	15,87	27,08	34,56	50,76	62,13
30	29,61	45,39	57,37	62,74	74,09
45	47,30	67,37	76,09	71,75	81,57



Şekil 5.31. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında çinko çözünme hızının belirlenmesi.

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre, ZnS'den Zn çözünme hızı zamanla artan bir hızda artmaktadır. Gezegensel değirmende öğütme yapılmamış olan ZnS konsantresi ile yapılan deneyde Zn çözünme verimi % 47,30'da kalmıştır.

Mekanik aktivasyon yaş ve kuru deneylerinde ilk anlarda Zn çözünme verimi yavaş olmasına karşın hazırlanan toz Cl_2 çözeltisi ile liçe tabi tutulduğunda çözünme verimi artmaktadır. Örneğin 45 dk sonucunda mekanik aktivasyon kuru ve yaş deneyler için elde dilen Zn çözünme verimi sırasıyla % 67,37 ve 76,09'dur.

Gezegensel değirmende yapılan yaş öğütmenin daha etkin olduğu, her bir deney süresi için elde edilen Zn çözünme verimleri kıyaslandığında görülmektedir. Bölüm 4.3.5'de öğütmenin nasıl gerçekleştirildiği ve kuru ve yaş öğütmenin öğütme sırasında nasıl etkilendiği anlatılmıştır.

Mekanik aktivasyon ile mekanokimyasal yöntem kıyaslandığında, yaş ve kuru ortamda yapılan öğütmeler kendi arasında kıyaslandığında mekanokimyasal yöntemin daha etkin olduğu Çizelge 5.31 ve Şekil 5.31'den görülmektedir. Fakat mekanik aktivasyon yaş öğütmede elde edilen Zn çözünme verimi (% 76,09),

mekanokimyasal yaş ortamda yapılan çözünme verimine (% 81,57) yakın olsa da, mekanokimyasal yöntemin ilk andan itibaren daha etkin olduğu görülmektedir.

5.5. Bölüm Sonuçları

Amonyaklı ortamda amonyum karbonat tamponu kullanılarak sfalerit konsantresinin mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) Amonyak / amonyum karbonat oranı 4,82 olarak bulunmuştur. % 22,10 Zn çözünme verimine 2 M NH_4OH ve 0,3 M $(NH_4)_2CO_3$ kullanılarak ulaşılmıştır. ZnS'den Zn çözünme verimini arttırmak için bakır II sülfat katalizör olarak kullanılmıştır. 3 M NH_4OH, 0,45 M $(NH_4)_2CO_3$ ve 1,5 g bakır II sülfat ile yapılan ZnS çözündürülmesi deneyinde % 54,55 Zn çözünme verimi elde edilmiştir.

ii) Yapılan liç deneylerinde Zn çözünmesinin karıştırma hızından bağımsız olduğu ve artan sıcaklık ile artarken artan katı/sıvı oranı ile azaldığı bulunmuştur. Yapılan hava debisi etkisi deneylerinde 9 L/dk hava miktarı üzerindeki deneylerde ortamdaki amonyak konsantrasyonu azaldığı yapılan pH ölçümü sonuçlarından gözlenmiştir.

iii) Gezegensel değirmen öğütme süresi deneylerinde 240 dk üzerindeki öğütme süresinde Zn çözünmesinin artmadığı gözlenmiştir. Artan değirmen dönüş hızı ile Zn çözünmesinin de arttığı bulunmuştur. 6:1 bilye-partikül oranında ve % 45 gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranında % 71,09 Zn çözünme verimine ulaşılmıştır. Ayrıca gezegensel değirmende yapılan deneylerin sonucunda sfaleritin zor aktive olduğu düşünülmektedir.

iv) Kinetik inceleme sonucunda ZnS'den Zn çözünmesinin film difüzyon modeline uyduğu bulunmuştur. 20 - 60 ºC sıcaklık aralığında Ea : 10,68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

v) Kuru ile yaş öğütme kıyaslandığında yaş öğütmenin ve mekanokimyasal yöntem ile mekanik aktivasyon kıyaslandığında mekanokimyasal yöntemin daha etkin olduğu bulunmuştur. Farklı tamponlar kullanılarak ($(NH_4)_2SO_4$ ve NH_4NO_3) ZnS'den Zn kazanılabileceği gösterilmiştir.

vi) Gezegensel değirmen ile öğütülen ZnS konsantresi ve $(NH_4)_2CO_3$'ın üzerine aktarılan stres enerjisi 85851,86 J/kg olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu enerji değeri, gezegensel değirmenden aktarılan mekanik enerjiyi göstermektedir. Başka bir değirmen kullanıldığında hesaplanan SE değeri öğütülmek istenilen ZnS kosantresi ve $(NH_4)_2CO_3$'ın üzerine aktarıldığında Zn çözünmesinin yapılan deney koşullarında gerçekleşeceğini göstermektedir.

Toz Cl_2 kullanılarak ZnS konsantresinin mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) Gezegensel değirmene 5 g ZnS konsantresi ile stokiyometrinin 1,25 katı toz Cl_2 ilave edilerek öğütme yapılmıştır. Mekanokimyasal yöntemin ardından stokiyometrinin 1,25 katı ile hazırlanan klor çözeltisi ile liç gerçekleştirilmiştir. Gezegensel değirmen ve liç işleminde kullanılan toplam toz Cl_2 miktarı stokiyometrinin 2,5 katı olup % 65,19 Zn çözünme verimine ulaşılmıştır.

ii) Yapılan liç deneylerinin sonucunda Zn çözünmesinin karıştırma hızından bağımsız olduğu bulunmuştur. Artan sıcaklık ile Zn çözünmesi artarken azalan katı/sıvı oranı ile çözünmesin arttığı tespit edilmiştir.

iii) Gezegensel değirmende yapılan deneylerde 120 dk değirmen öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 10:1 bilye-partikül oranı ve % 41 öğütme hücresi doluluk oranında % 81,57 Zn çözünme verimine ulaşılmıştır.

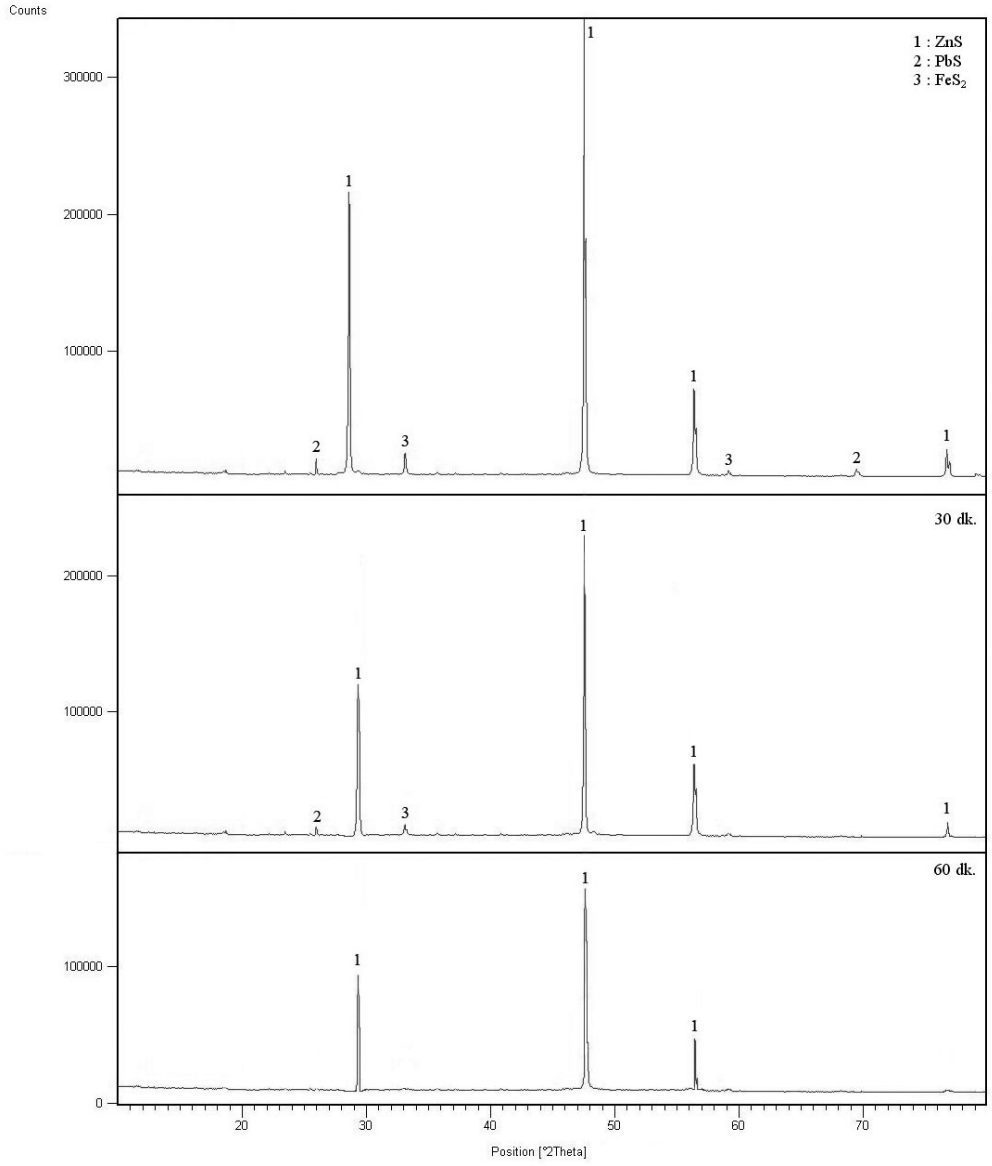
iv) 20 - 60 ºC sıcaklık aralığında yapılan kinetik inceleme sonucunda çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği bulunmuş ve Ea : 40,82 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

v) Yaş ve kuru öğütme koşulları ile mekanik aktivasyon ve mekanokimyasl yöntem kıyaslanmış ve mekanokimyasal yaş öğütmenin diğer yöntemlere kıyasla daha etkin olduğu bulunmuştur.

vi) Gezegensel değirmen ile öğütülen ZnS ve toz Cl_2'un üzerine aktarılan enerji 65694,62 J/kg olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan SE değeri başka bir değirmen tarafından öğütülen ZnS konsantresi ve toz Cl_2'un üzerine aktarıldığında Zn çözünmesinin gerçekleşeceğini göstermektedir.

Gezegensel değirmende ZnS konsantresine mekanik aktivasyon yapılarak ZnS konsantresinin aktive olup olmadığını araştırmak amacıyla, 10 g ZnS konsantresi

(tane boyutu < 300 μm) Bölüm 6.2'de verilen gezegensel değirmende öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi sırasında öğütmenin daha etkin olması için 10 ml distile su ilavesi yapılmıştır. 30 ve 60 dk öğütme süresi ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızı ile öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. ZnS konsantresine gezegensel değirmen tarafından aktarılan enerji 34961,82 J/kg olarak hesaplanmıştır. ZnS konsantresi ile 30 ve 60 dk aktive edilmiş ZnS konsantrelerine XRD analizleri yapılmış ve bu numunelere ait olan X-ray eğrileri tek bir grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak Şekil 5.32'de verilmiştir.

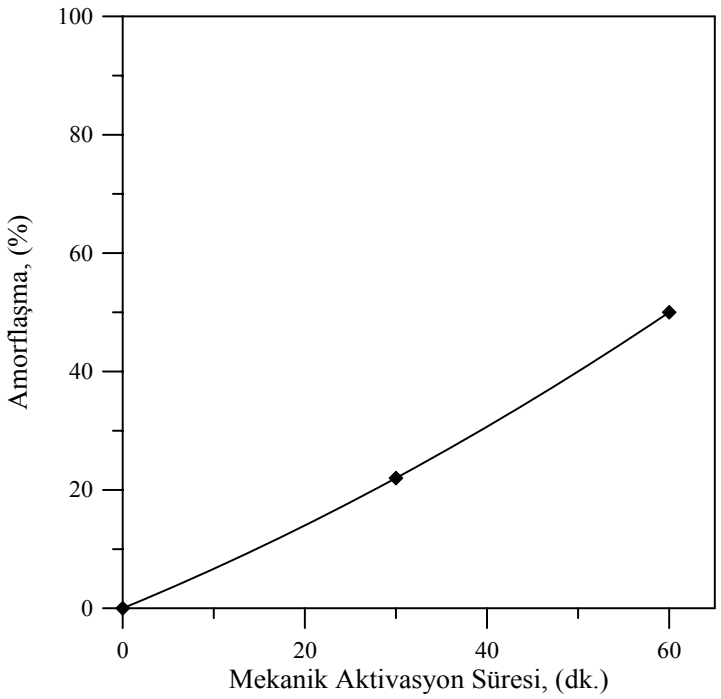


Şekil 5.32. ZnS konsantresi ile 30 ve 60 dk mekanik aktivasyon yapılan numunelerin XRD analizleri.

Şekil 5.32'de aktive edilmiş ve aktive edilmemiş ZnS konsantresine ait olan pikler karşılaştırıldığında, artan mekanik aktivasyon süresi ile bütün difraksiyon piklerinde kısalma meydana gelmiştir. Piklerin boylarında meydana gelen azalmanın nedeni, ZnS yapısındaki amorflaşma ve yapısal düzensizliklerin oluşmasıdır. Mekanik aktive sonucunda oluşan amorflaşmanın derecesi Bölüm 4.5'de verilen eşitlik (4.14) ve (4.15) ile hesaplanmıştır. Çizelge 5.32'de konsantre, 30 ve 60 dk mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 Theta 47,47 değerine karşılık amorflaşma yüzdesi ve Şekil 5.33'de ise mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak ZnS konsantresinde meydana gelen amorflaşma yüzdesi verilmiştir.

Çizelge 5.32. ZnS, 30 ve 60 dk. Mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 theta değerine karşılık amorflaşma yüzdesi (% A).

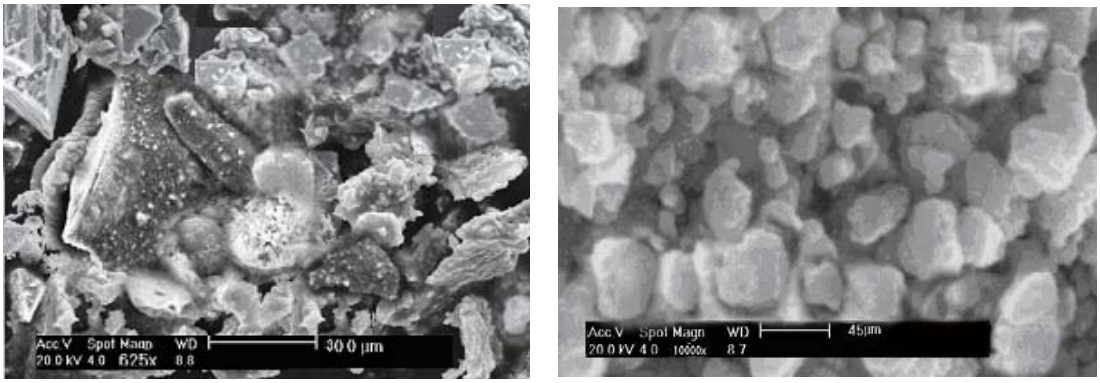
2 Theta	ZnS Kon.		30 dk. Mek. Aktive.			60 dk. Mek. Aktive.		
	Backg.	Alan	Backg.	Alan	% *A*	Backg.	Alan	% *A*
47,47	7046,33	1473,13	7685,98	1255,82	22	6561,41	683,71	50



Şekil 5.33. Mekanik aktivasyon süresine bağlı ZnS yapısındaki amorflaşma yüzdesi.

Çizelge 5.32'de verilen ve 2 Theta değerine karşılık gelen pik göz önüne alındığında 30 dk mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık olarak % 22'lik bir amorflaşma, 60 dk mekanik aktivasyon sonrasında ise yaklaşık % 50'lik bir amorflaşma sağlanmıştır.

Bölüm 4.5'de marka ve modeli verilen taramalı elektron mikroskobu ile ZnS konsantresinin ve 60 dk aktive edilen konsantrenin fotoğrafları çekilmiştir. Farklı büyütmelerde çekilen fotoğraflardan tane boyutları ve yüzeyleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Konsantrelere ait olan SEM görüntüleri Şekil 5.34 a ve b'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 5.34. (a) Orijinal, (b) 60 aktive edilmiş ZnS konsantresinin SEM görüntüsü.

Yukarıdaki Şekil 5.34 (a) dan görülebileceği gibi, orijinal ZnS konsantresinin 300 µm altı ve üstü bir tane dağılımının olduğu görülmektedir. 60 dk mekanik aktivasyon sonucunda elde elden ZnS konsantrelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, tanelerin ufalandığı ve tane boyut dağılımının 45 µm civarında olduğu görülmektedir. Yapılan SEM analizlerinden ve hesaplanan amorflaşma yüzdesi sonucundan (% 50) da ZnS konsantresinin mekanik aktivasyonunun $CuFeS_2$'ye oranla zor olduğu anlaşılmaktadır.

6. GALEN KONSANTRESİNİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Kurşun madenciliği ve metalurjisi dünya çapında önemli bir sanayi kolu olup, 1970'li yıllarda toplam kurşun metal üretimi; çelik, alüminyum, bakır ve çinkodan sonra beşinci sırada yer almıştır. Günümüzde, Dünya kurşun üretiminde, primer kaynaklardan üretimin yanı sıra eski hurda kaynaklardan da önemli bir oranda kurşun üretimi (ikincil kaynaklar) gerçekleştirilmektedir.

Değişik fiziksel ve kimyasal kombinasyonlarıyla kurşun, sanayide bir çok alanda kullanılmaktadır. Yumuşak olması, işlenme kolaylığı, yüksek özgül ağırlığı, yüksek kaynama noktası, düşük erime noktası, aşınmaya karşı direnci, enerji absorbsiyonu ve kısa dalga ışınları geçirmeme özellikleri ona bir çok kullanım alanında üstün bir yer oluşturmaktadır. Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatı olup, yeraltı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu, diğer önemli tüketim alanıdır. Korozyonu önleyen kurşun oksit boyalar, kabloların kaplanmasında, kurşun tetraetil ve tetrametil formlarında benzin içinde oktan ayarlayıcı bileşikler olarak, radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle x-ışınlarından korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde önemli kullanım alanları bulmuştur (DPT, 2001b).

Kurşun, nabit (doğal) olarak bulunabilen metaller arasında yer alır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüzit ($PbCO_3$) ve anglezit'dir ($PbSO_4$). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS_2) ile birleşik halde bulunur (USGS, 2009b).

Kurşun üretiminin önemli bir kısmı galen mineralinden elde edilmektedir. Galen en yaygın bulunan ve en önemli sülfürlü kurşun mineralidir. Bu nedenle, çalışmada gale minerali kullanılmış ve asetik asitli (CH_3COOH) ortamda mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi planlanmıştır. Bu çalışmada, galen mineralinden kurşun çözünmesinin liç ve değirmen şartlarından nasıl etkilendiğini, hangi çözünme mekanizması ile gerçekleştiğini ve aktive edilen galen konsantresinin çözünme hızını nasıl etkilediği konusunda bir yaklaşım ortaya konulması amaçlanmıştır.

6.1. Kurşun hakkında genel bilgiler

Son yıllarda kurşun yerine çeşitli malzemeler kullanılmaya başlanmış olmasına rağmen, akü imalatı, boya, kimya sanayinde ve metal alaşımı olarak sanayinin önemli bir girdisini oluşturmaktadır.

Gelişen teknolojiler ve metal fiyatlarına bağlı olarak, % 2 Pb + % 5 Zn veya % 3 Pb + % 2 Zn ile azda olsa Ag ve Au içeren yataklar ekonomik olarak işletilmektedir. Son yıllarda artan yatırım maliyetleri ve düşük metal fiyatları nedeniyle gümüş içeren ve Pb+Zn tenörü % 10'dan büyük yatakların işletilmesine ağırlık verilmektedir. Kurşun konsantreleri için tenör % 70 - 80 Pb'dir. Satış imkanı bulabilen bulk (toplu) konsantreler % 30 Pb, % 30 - 40 Zn, % 4 - 5 Cu içerebilmektedir (USGS, 2009b).

Konsantre ürünlerin, metale geçişte uygulanan izabe proseslerine (Imperial Smelting) bağlı olarak baz tenör ve diğer empüritelerinin limiti sınırlandırılmıştır. Kurşun konsantrelerinde arsenik ve antimuan, çinko konsantrelerinde ise klor ve flor; istenmeyen ana empüritelerdir. Kurşun; yumuşak, ağır, dövülebilir ancak tel haline getirilemeyen ve korozyona çok dayanıklı bir metaldir. Ticari olarak sınıflandırılması aşağıda verilmektedir.

Rafine kurşun: Metalurjik yöntemlerle içindeki safsızlıklar çıkarılmış olan kurşundur. Rafine kurşunun derecesi en az % 99,85 Pb'dir. Rafine kurşun dört ayrı grupta pazarlanmaktadır:

Saf Kurşun: Yüksek saflık derecesinde rafine edilmiş kurşundur.

Kimyasal Kurşun: Oldukça yüksek saflıkta, fakat bünyesinden gümüş çıkarılmamış kurşun olarak tanımlanmaktadır. Bu tip kurşun genellikle Güney Missuri'de çıkarılan kurşun cevherinden elde edilmektedir.

*Asit-Bakır Kurşun**:*** Rafine kurşuna bakır eklenerek elde edilen kurşundur.

Normal Gümüşsüz Kurşun: Rafine edilmiş ve içinden gümüşü alınmış kurşun olarak tanımlanır (DPT, 2001b).

6.1.1. Başlıca kurşun mineralleri

Önemli kurşun mineralleri, galen (PbS); serüzit ($PbCO_3$); anglezit ($PbSO_4$); jamesonit ($Pb_2Sb_2S_5$); jordanit ($Pb_4As_2S_7$); bulanjerit ($Pb_3Sb_2S_6$); piromorfit ($Pb_5Cl(PO_4)_3$); mimemit ($Pb_{10}Cl_2(AsO_4)_6$) ve vulfenit ($PbMoO_4$) dir. Ekonomik olarak işletilmekte olan yataklarda en çok bulunan kurşun minerali galen olup, genellikle çinko, bakır, gümüş, altın ve demir mineralleriyle birlikte bulunmaktadır. Dünyada çok az sayıda cevher yatağında (Güneydoğu Missouri-A.B.D.) kurşun yalnız başına cevher mineralizasyonunu oluşturmaktadır (DPT, 2001b). Dünyada bilinene başlıca kurşun minerallerine ait genel özellikler Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kurşun mineralleri (DPT, 2001b).

Mineral Adı	Kimyasal Formül	Sertliği	Özgül Ağırlığı
Galen	PbS	2,3	7,4-7,6
Serüzit	$PbCO_3$	3-3,5	6,5
Anglesit	$PbSO_4$	3	6,3
Jamesonit	$Pb_5FeSb_6S_{14}$	2-2,5	5,5-6
Vulfenit	$PbMoO_4$	3	6,7-6,9
Piromorfit	$Pb_5Cl(PO_4)_3$	3,5-4	6,5-7
Vanadinit	$Pb_5Cl(VO_4)_3$	3	6,8-7,1
Mimetit	$Pb_5Cl(AsO_4)_3$	3,5	6,9-7,3
Burnoit	$Pb_3Cu_6SbS_6$	2,5-3	5,7-5,9
Altait	PbTe	2,5	8,1
Krokoyit	$PbCrO_4$	2,5	5,9-6,1
Lanarkit	Pb_2SO_5	2,5	6,4-7
Jordanit	$Pb_4As_2S_7$	4	6,4
Zinkenit	$PbSb_2S_6$	3	5,3
Bulanjerit	$Pb_3Sb_2S_6$	2,5	5,8-6,2
Geokronit	$Pb_5Sb_2S_8$	2,3	6,4

6.1.2. Kurşun ve galenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kurşunun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri :

Kurşun, simgesi Pb olup periyodik cetvelin IV A grubunda yer alır. Atom numarası 82, atom ağırlığı 207,19 g/mol'dür. Kristal sistemi yüzey merkezli kübiktir. Mohs sertliği 1,5 olup yoğunluğu 11,34 g/cm^3'tür. Ergime noktası 327,4°C, kaynama noktası 1749°C, ergime ısısı 4,77 kJ/mol'dür. (Wikipedia, 2009a).

Galenin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri :

Kimyasal formülü PbS olup, molekül ağırlığı 239,19 g'dır. Bileşiminde % 86,6 Pb ve % 13,4 S içerir. Az miktarda demir, çinko, antimuan, selenyum, gümüş ve altın içerebilir. Gümüş içeriği genellikle % 0,01 - 2,0 arasında değişir. Bu nedenle simli kurşun adını alır. Sertliği 2,3; yoğunluğu 7,4 - 7,6 g/cm^3, gümüş grisi rengindedir. Kübik sistemde kristalleşmektedir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş (Ag) ve pirit (FeS_2) ile birleşik halde bulunur (DPT, 2001b; Wikipedia, 2009a).

6.1.3. Kurşun üretim yöntemi

Kurşun konsantrelerinin pirometalurjik işleminde geleneksel olarak endüstriyel ölçekte kullanılan en eski yöntem imperial smelting prosesidir (ISP).

Kurşun ergitme açısından bakıldığında, ISP, klasik düşey sinter fırını proseslerinden biri olup yüksek oranda çinko yan ürünü ortaya çıkarır. Aynı prosesle, Dünya çapında faaliyette bulunan 13 tesiste ise, Dünya rafine çinko üretiminin % 12'si gerçekleştirilir. ISP'de çevresel problemler yaşanmakta ve yüksek kalorili kok kullanılmaktadır. Ancak, kurşundan daha pahalı olan çinko üretimi sayesinde elde edilen gelirler, yüksek üretim maliyetlerini karşılamaktadır.

Imperial Smelting Döner Fırınında (IS-fırını), çinko-kurşun konsantreleri veya çinko-kurşun konsantrelerinin karışımı indirgenmeden önce 1350 - 1450°C sıcaklıkta kükürdü giderilmeli ve sinterlenmelidir. Ayrıca, uygulamada, artan SiO_2 içeriği, yatağın ergime sıcaklığının düşmesine ve yatakta sülfür ve sülfat halinde bağlı kükürt miktarının artmasına neden olmaktadır. Demir içeriği, sinterde % 16-18 arasında değişir. Örneğin pirit külü ilavesi sülfürlü ilavelere göre daha sert sinter üretimine olanak sağlamaktadır. Böylece sülfürlü konsantrede % 30 civarında olan kükürt

içeriği sinterlemeden sonra sinter harmanında % 5-6,5 düzeyine indirilmektedir. Sinterde kireçtaşı % 4-8 arasında tutulur. Sinterin sertliği, artan CaO miktarı ile artmaktadır. CaO ilavesi ile sinter yatağının ergime sıcaklığı düşürülür. Ancak sinterde sülfat halinde bağlı kükürt'te, oluşan $CaSO_4$ nedeni ile bir artış olmaktadır. Geri dönen sinterin boyutu 1-5 mm arasında tutulmakta ve yüksek porozite sağlamak için sinter harmanında % 4-7 oranında nem bırakılmaktadır (DPT, 2001b).

6.2. Materyal ve Metot

Bu çalışmalarda, Dedaman A.Ş.'ne ait Kayseri - Yahyalı yöresinde bulunan bir konsantratörden alınan galen (PbS) konsantresi kullanılmıştır. Kullanılan konsantre Pb-Zn kompleks cevherlerinden flotasyon yoluyla zenginleştirilmiştir. Bu konsantreden yaklaşık olarak 40 kg numune alınarak Selçuk Üniversitesi bünyesinde bulunan Maden Mühendisliği Bölümü laboratuarına getirilmiştir. Getirilen numune, numune alma kurallarına uygun olarak miktarı (konileme-dörtleme yöntemiyle) 8 kat azaltılarak yaklaşık 5 kg numune elde edilmiş ve deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Elde edilen azaltılmış numuneden 0,5 g alınarak teflon bir kabın içerisinde kral suyu ile çözeltiye alınmıştır. Çözeltiye alınan numunenin kimyasal analizleri Bölüm 4.2'de marka ve modeli söylenen AAS'de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara ait Pb - Cu - Fe - Zn değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Galen konsantresine ait Pb, Cu, Fe, Zn değerleri.

Konsantre	Element (%)			
	Pb	Cu	Fe	Zn
	69,93	1,34	2,17	0,18

Deneyler sonunda elde edilen keke, 30 ve 60 dk mekanik aktivasyon sonucu elde edilen PbS konsantrelerine ve konsantrenin mekanik aktivasyon yapılmamış orijinal haline de XRD (Bölüm 4.2'de marka ve modeli verilmiştir) analizi yapılmıştır. Ayrıca mekanik aktivasyon yapılan ve yapılmayan PbS konsantrelerinin,

Bölüm 4.5'de marka ve modeli verilen elektron mikroskobunda fotoğrafları çekilmiştir. Piknometre yardımıyla PbS'nin yoğunluğu 6,97 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, asetik asitin (CH_3COOH) PbS'den Pb çözündürülmesine olan etkisi araştırılmıştır. Deneylerde, CH_3COOH kaynağı olarak % 99 saflıkta merck marka CH_3COOH kullanılmıştır. Deneyler, Bölüm 4.3.1'deki şartlarda gerçekleştirilmiştir. Öğütme, Fritsch marka Pulverisette - 5 model gezegensel değirmende gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de gezegensel değirmene ait olan fotoğraflar verilmiştir. Değirmendeki öğütme işlemi 80 ml hacmindeki zirkonyum oksit öğütme hücrelerinde ve 10 mm çapında 30 adet (98,06 g) zirkonyum oksit bilyeler ile yapılmıştır. Öğütme esnasında öğütme haznesi içerisinde meydana gelebilecek sıcaklık artışını en aza indirebilmek ve etkin bir öğütme gerçekleştirebilmek amacıyla, değirmen 5 dakika saat yönünde çalışıp 2,5 dakika durdurularak ve 5 dakika saat yönünün tersinde çalıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Saat yönünde ve saat yönünün tersinde öğütme yapılması ile tanelerin öğütme hücresi içerisinde bir tarafa yığılması önlenmiş ve daha etkin bir öğütme meydana gelmiştir.



(a) (b)

Şekil 6.1. Fritsch Pulverisette - 5 marka ve model gezegensel değirmenin açık (a) ve kapalı (b) fotoğrafı.

Gezegensel değirmene, galen numunesi ile uygun oranlarda CH_3COOH ilave edilerek gezegensel değirmende öğütme yapılmıştır. Öğütme sırasında öğütme hücresinin ağzı parafin ile kapatılarak dışarıya numune ve gaz çıkışı engellenmeye çalışılmıştır. Çalışmalarda, 1 lt hacmindeki beherlerde 500 ml'lik uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış CH_3COOH çözeltisi kullanılmıştır. Mekanokimyasal öğütme sonucunda elde edilen numune üzerinde liç, sıcak su banyosunda ve mekanik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle uygun CH_3COOH konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra, liç parametrelerinin belirlenmesi için, karıştırma hızının, sıcaklığın, katı oranının ve hava debisinin etkisi araştırılmıştır. Gezegensel değirmen şartlarının etkisini araştırmak için, öğütme süresi, değirmen dönüş hızı, bilye - partikül oranı ve öğütme hücresi doluluk oranının etkisi araştırılmıştır.

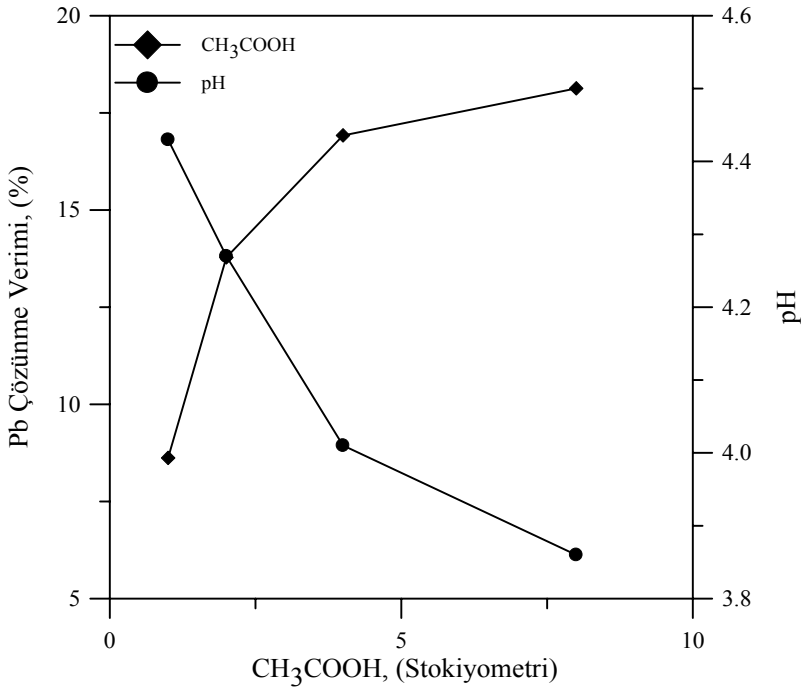
6.3. Asetik Asit Etkisi Deneyleri

6.3.1. Asetik asit konsantrasyonunun belirlenmesi

Değirmen içerisinde uygun CH_3COOH miktarının belirlenmesi amacıyla, 400 dev/dak, 50 ºC sıcaklığında, 3/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava verilerek, 60 dakika liç süresi ve gezegensel değirmen ise 300 dev/dk dönüş hızı, 33:1 bilye - partikül oranı, 3 g PbS, 60 dakika öğütme süresi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. 80 ml değirmen hacmine göre 2,5, 5, 10 ve 20 ml CH_3COOH (stokiyometrik oran olarak 1, 2, 4 ve 8 katı; ağırlık olarak 2,66, 5,31; 10,63 ve 21,26 g) gezegensel değirmene PbS konsantresi ile beslenerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3 ve Şekil 6.2'de verilmiştir (CH_3COOH yoğunluğu 1,0524 g/cm^3).

Çizelge 6.3. Asetik asit derişiminin kurşun çözünmesine etkisi.

	CH_3COOH, (Stokiyometri)			
	1	2	4	8
Pb (%)	8,62	13,78	16,92	18,13
pH	4,43	4,27	4,01	3,86



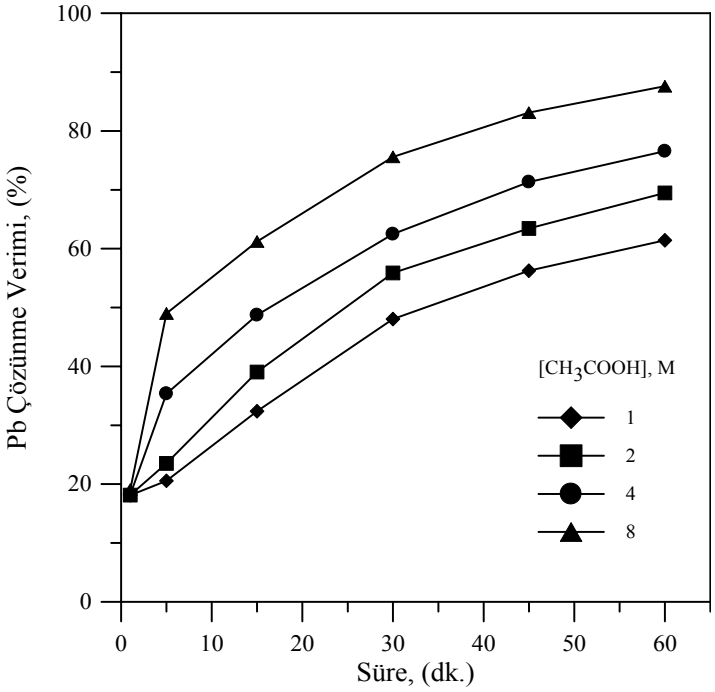
Şekil 6.2. Asetik asit derişiminin kurşun çözünmesine etkisi.

1 - 8 stokiyometrik oran aralığında artan CH_3COOH miktarı ile Pb çözünme verimi de artmaktadır. 80 ml değirmen hacmi göz önünde tutularak 20 ml (stokiyometrinin 8 katı) üzerinde değirmene asit ilavesi yapılmamıştır. Ayrıca artan asit miktarı ile pH'da da azalma gözlenmektedir. Deneylerin sonucunda değirmene beslenen CH_3COOH miktarı stokiyometrinin 8 katı olarak belirlenmiştir.

Uygun CH_3COOH konsantrasyonları ile PbS'den Pb çözünebilirliğini araştırmak amacıyla, 1, 2, 4, ve 8 M CH_3COOH konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Bu konsantrasyon değerlerinde çözelti hazırlanmadan önce her bir konsantrasyon değerinden stokiyometrinin 8 katı CH_3COOH alınarak PbS ile değirmende mekanokimyasal işleme tabi tutulmuştur. Stokiyometrinin 8 katı CH_3COOH alınan konsantrasyonların arta kalan miktarları ile 500 ml'lik çözeltiler hazırlamıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4 ve Şekil 6.3 deki gibidir.

Çizelge 6.4. Optimum asetik asit derişiminin belirlenmesi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme Verimi, (%)			
	1 M	2 M	4 M	8 M
1	18,10	18,13	18,17	19,06
5	20,56	23,51	35,34	48,99
15	32,37	39,05	48,71	61,21
30	48,05	55,86	62,48	75,6
45	56,24	63,43	71,32	83,12
60	61,43	69,47	76,58	87,61



Şekil 6.3. Optimum asetik asit derişiminin belirlenmesi.

Çizelge 6.4 ve Şekil 6.3 den elde edilen sonuçlara göre,

i) 5 - 60 dk liç süresi aralığında artan CH_3COOH konsantrasyonu ile PbS'den Pb çözünme verimi de azalan bir hızda arttığı 4 ve 8 M CH_3COOH konsantrasyonları için görülmektedir. 60 dk liç deneyinden sonra elde edilen Pb çözünme verimleri % 61,43 ve 87,61'dir.

ii) 1 ve 2 M CH_3COOH konsantrasyon değerlerinde ise 30 dk kadar çözünme hızı artan bir hızda, 30 dk üzerinde ise azalan bir hızda artmaktadır.

iii) Her bir [CH_3COOH] için Pb çözünme veriminde hızlı bir artış ve daha sonrada yavaşlama meydana geldiği halde çözünme artarak devam etmektedir. İlk anlardaki çözünme veriminin yüksek hızda olması, PbS konsantresinin sahip olduğu küçük tane boyutu ile reaktifin hızlı bir şekilde tepkimeye girmesiyle izah edilebilmektedir.

Diğer parametrelerin incelenmesi için CH_3COOH konsantrasyonu 8 M olarak seçilmiştir.

6.3.2. Liç şartlarının belirlenmesi

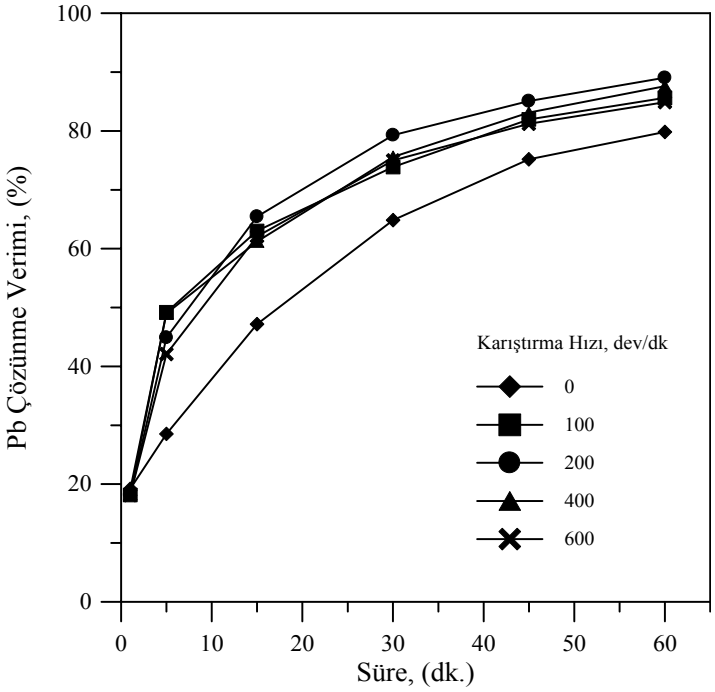
Liç şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, gezegensel değirmen şartları sabit tutulmuştur. Değirmen şartları, 300 dev/dk dönüş hızı, 33:1 bilye-partikül oranı, stokiyometrinin 8 katı CH_3COOH miktarı ile 3 g PbS (% 47 öğütme hücresi doluluk oranı), 60 dakika öğütme süresi ile gezegensel değirmende öğütme yapılmıştır. Öğütülen PbS konsantresi, içerisinden stokiyometrinin 8 katı CH_3COOH alınarak hazırlanan (500 ml) 8 M [CH_3COOH] ile liç işlemine tabi tutulmuştur.

6.3.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri

Liç deneyleri 50 ºC sıcaklığında, 3/500 g/ml katı/sıvı oranında ve 9 L/dk hava verilerek, karıştırma hızının Pb çözünmesine olan etkisini incelemek amacıyla yapılmıştır. 0, 100, 200, 400 ve 600 dev/dk karıştırma hızı aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.5 ve Şekil 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.5. Karıştırma hızının kurşun çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme Verimi, (%)				
	0	100	200	400	600
1	19,19	18,14	18,19	19,06	18,12
5	28,53	49,17	44,89	48,99	42,09
15	47,16	63,01	65,45	61,21	62,07
30	64,84	73,86	79,30	75,6	74,99
45	75,17	81,98	85,09	83,12	81,23
60	79,84	85,63	89,05	87,61	84,91



Şekil 6.4. Karıştırma hızının kurşun çözünmesine etkisi.

Çizelge 6.5 ve Şekil 6.4 incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür,

i) 100 - 600 dev/dk karıştırma hızı aralığında PbS'den Pb çözündürülmesinin karıştırma hızından bağımsız olduğu görülmektedir. 60 dk liç deneyinin sonucunda, 100 ve 600 dev/dk karıştırma hızı için elde edilen Pb çözünme verimi değerleri sırasıyla % 79,84 ve 84,91'dir.

ii) 0 dev/dk karıştırma hızında, ilk dk da ulaşılan Pb çözünme verimi değerleri diğer karıştırma hızları ile yakın olduğu görülmektedir. Çözünmenin aynı olmasının sebebi, değirmende PbS ile CH_3COOH arasında reaksiyonun meydana geldiğini göstermektedir. İlk dk'nın üzerindeki liç sürelerinde ise, diğer karıştırma hızlarına kıyasla Pb çözünme verimi daha küçük değerlerde kalmıştır.

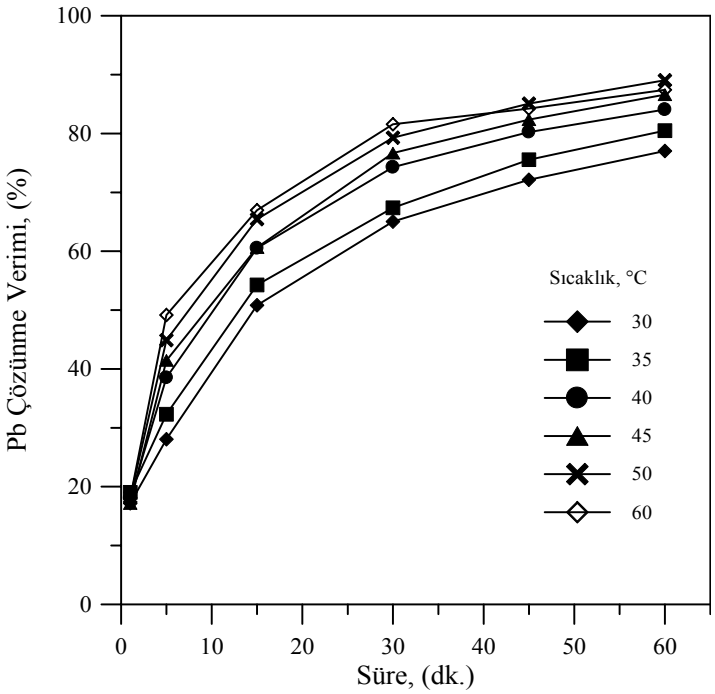
Diğer liç şartlarının belirlenmesinde ve liç çözeltisinin homojenliğini sağlamak amacıyla 200 dev/dk karıştırma hızı seçilmiştir.

6.3.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri

30 - 60 °C aralığında sıcaklığın Pb çözünmesine etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında, 3/500 g/ml katı/sıvı oranında ve 9 L/dk hava verilerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.6 ve Şekil 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6.6. Sıcaklığın kurşun çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme verimi, (%)					
	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	60 °C
1	17,16	19,02	18,08	17,15	18,19	18,11
5	28,04	32,29	38,51	41,45	44,89	49,14
15	50,81	54,27	60,51	60,63	65,45	66,98
30	65,04	67,37	74,28	76,67	79,30	81,58
45	72,12	75,56	80,26	82,37	85,09	84,25
60	77,04	80,49	84,09	86,61	89,05	87,43



Şekil 6.5. Sıcaklığın kurşun çözünmesine etkisi.

Çizelge 6.6 ve Şekil 6.5'in incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür;

i) 60 dk bir liç işleminin ardından, 30 - 50 °C sıcaklık aralığında Pb çözünme verimi artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Örneğin 60 dk bir liç işleminin ardından Pb çözünme verimi 30 ve 50 °C sıcaklıkları için sırasıyla % 77,04 ve 89,05'dir.
ii) 60 °C'de Pb çözünme verimi 50 °C sıcaklığa oranla ilk 30 dk için yüksek olsa da artan liç süresi ile düşmüş ve % 87,43 verim değerlerine ulaşmıştır.

Yapılacak olan diğer liç deneylerinde sıcaklık 50 °C olarak seçilmiştir.

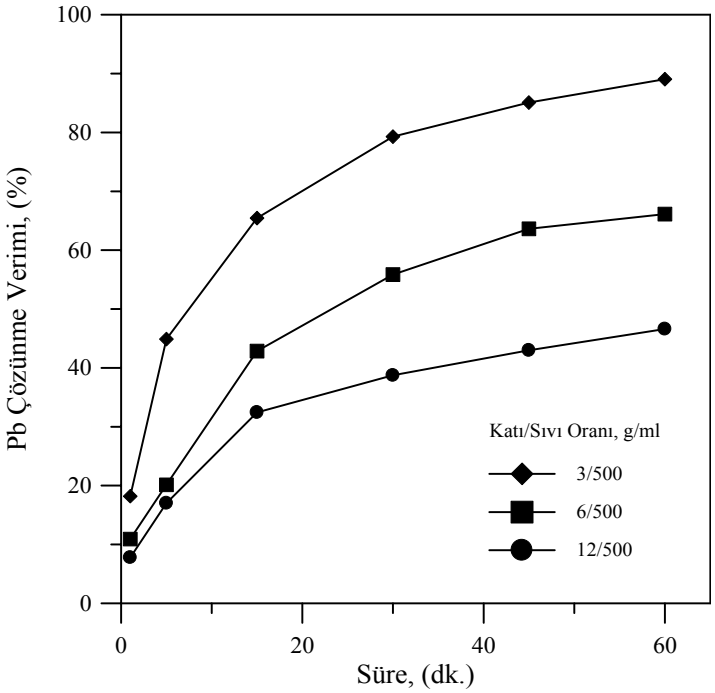
6.3.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri

Katı/sıvı oranının etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında, 50 °C sıcaklığında ve 9 L/dk hava verilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. 3/500;

6/500 ve 12/500 g/ml katı/sıvı oranlarında deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.7 ve Şekil 6.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.7. Katı/sıvı oranının kurşun çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme Verimi, (%)		
	3/500 g/ml	6/500 g/ml	12/500 g/ml
1	18,19	10,91	7,78
5	44,89	20,12	17,01
15	65,45	42,84	32,43
30	79,30	55,84	38,72
45	85,09	63,61	42,97
60	89,05	66,12	46,59



Şekil 6.6. Katı/sıvı oranının kurşun çözünmesine etkisi.

Çizelge 6.7 ve Şekil 6.6'nın incelenmesinden anlaşılacağı gibi, katı/sıvı oranı arttıkça Pb çözünmesi azalmaktadır. 60 dk bir liç işlemi sonunda 3/500 g/ml katı/sıvı oranında elde edilen Pb çözünmesi % 89,05 iken 12/500 g/ml katı/sıvı oranında bu

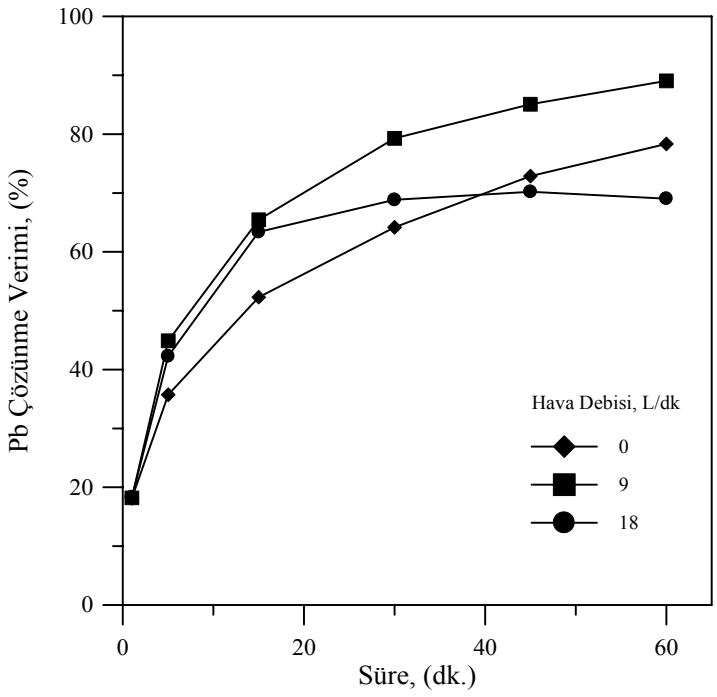
değer % 46,59'dur. Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 3/500 g/ml katı/sıvı oranı seçilmiştir.

6.3.2.4. Hava debisinin etkisi deneyleri

Hava debisinin Pb çözünme hızına olan etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında, 50 °C sıcaklığında, 3/500 g/ml katı/sıvı oranında deneyler yapılmıştır. 0, 9 ve 18 L/dk olmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.8 ve Şekil 6.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.8. Hava debisinin kurşun çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme Verimi, (%)		
	0 L/dk	9 L/dk	18 L/dk
1	18,13	18,19	18,32
5	35,73	44,89	42,28
15	52,29	65,45	63,37
30	64,16	79,30	68,84
45	72,86	85,09	70,21
60	78,34	89,05	69,05



Şekil 6.7. Hava debisinin kurşun çözünmesine etkisi.

Çizelge 6.8 ve Şekil 6.7'den aşağıdaki sonuçlara varılması mümkündür;

i) Hava miktarı arttıkça ilk 15 dk liç süresinde Pb çözünme verimi yaklaşık olarak aynı kalsa da 15 dk üzerinde 18 L/dk hava miktarı deneyinde çözünme verimi düşmüştür. Örneğin 60 dk sonunda Pb çözünme verimi 9 L/dk hava miktarında % 89,05 iken 18 L/dk da ise % 69,05'dir. Pb çözünme verimindeki azalmanın nedeni artan hava miktarı ile CH_3COOH ın çözelti içerisinde azalmasıdır. Yapılan pH ölçümlerinde de hava artışı ile pH'da artma meydana gelmiştir ve sırasıyla pH değerleri 2,32 ve 3,01 olarak ölçülmüştür.
ii) Hava olamadan yapılan deneyde ise ilk dakikadan sonra ise Pb çözünme veriminde azalma gözlenmiş ve % 78,34 verim değerine ulaşılmıştır. Hsieh ve Huang (1989), PbS'den Pb çözünmesinde oksijenin etkin olduğunu bildirmişlerdir.

Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 9 L/dk hava ilavesi seçilmiştir.

6.3.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi

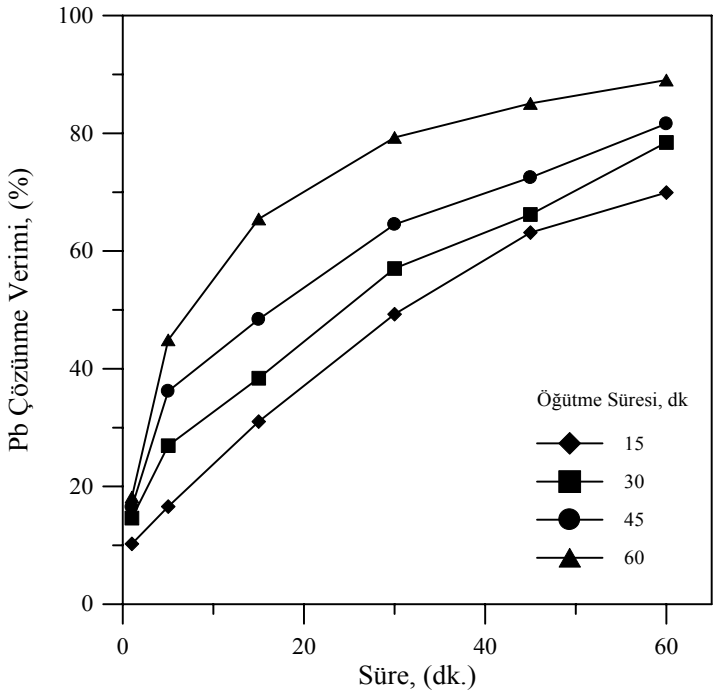
Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, yukarıda belirlenen liç şartları sabit tutulmuştur. 200 dev/dk karıştırma hızı, 50 °C sıcaklık, 3/500 g/ml katı/sıvı oranında, 9 L/dk hava ilavesi ve 8 M CH_3COOH (20 ml alınarak değirmende 3 g PbS konsantresi ile öğütmeye tabi tutulmuştur) ile hazırlanmış çözeltiyle liç işlemleri gerçekleştirilmiştir.

6.3.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri

300 dev/dk dönüş hızı, 33:1 bilye-partikül oranı ve % 47 öğütme hücresi doluluk oranında deneyler 15, 30, 45 ve 60 dk öğütme süreleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Gezegensel değirmenin dönüş süresinin Pb çözünme hızına etkisini araştırmak amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.9 ve Şekil 6.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.9. Gezegensel değirmen öğütme süresinin kurşun çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme Verimi, (%)			
	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.
1	10,25	14,62	16,49	18,19
5	16,58	26,93	36,17	44,89
15	31,03	38,37	48,39	65,45
30	49,26	57,03	64,53	79,30
45	63,12	66,21	72,47	85,09
60	69,93	78,45	81,64	89,05



Şekil 6.8. Gezegensel değirmen öğütme süresinin kurşun çözünmesine etkisi.

Çizelge 6.9 ve Şekil 6.8'in incelenmesinden,

i) 15 ve 30 dk öğütme süreleri için artan liç süresi ile Pb çözünme hızı da artan bir hızda artmaktadır. 60 dk bir liç işleminin ardından % 69,93 ve 78,45 Pb çözünme verimi değerlerine 15 ve 30 dk gezegensel değirmen öğütme sürelerinde ulaşılmıştır.

ii) 45 ve 60 dk değirmen öğütme süreleri için ilk 5 dk liç süresinde Pb çözünme verimi liç süresi ile doğru orantılı olarak artarken 5 dk üzerindeki değerlerde çözünme hızı azalan bir hızda artmaktadır.

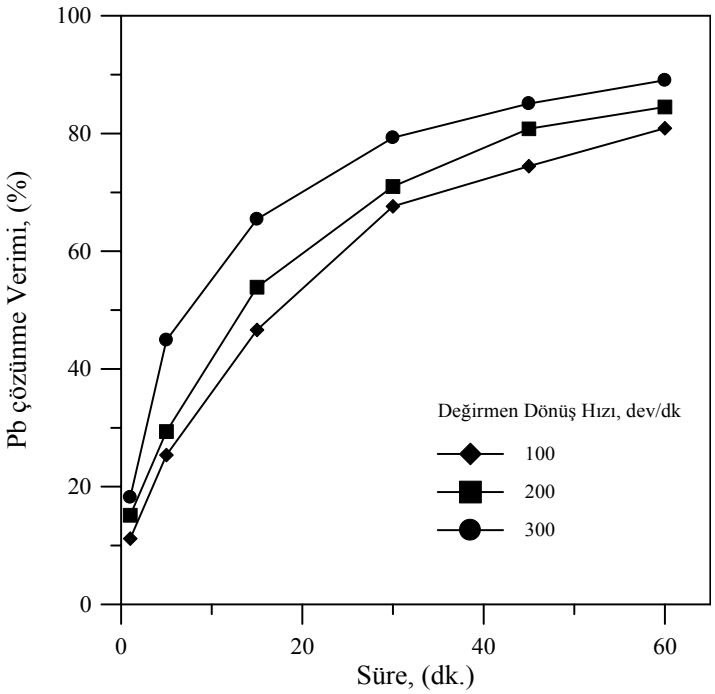
% 89,05 Pb çözünme verimine ulaşılan 60 dk öğütme süresi diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için seçilmiştir.

6.3.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri

33:1 bilye-partikül oranı, % 47 öğütme hücresi doluluk oranı ve 60 dk öğütme süresi şartlarında ve 100, 200 ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızlarında deneyler yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.10 ve Şekil 6.9'da verilmiştir.

Çizelge 6.10. Gezegensel değirmen dönüş hızının kurşun çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme Verimi, (%)		
	100 dev/dak	200 dev/dak	300 dev/dak
1	11,16	15,13	18,19
5	25,36	29,36	44,89
15	46,63	53,87	65,45
30	67,63	71,00	79,30
45	74,45	80,81	85,09
60	80,91	84,52	89,05



Şekil 6.9. Gezegensel değirmen dönüş hızının kurşun çözünmesine etkisi.

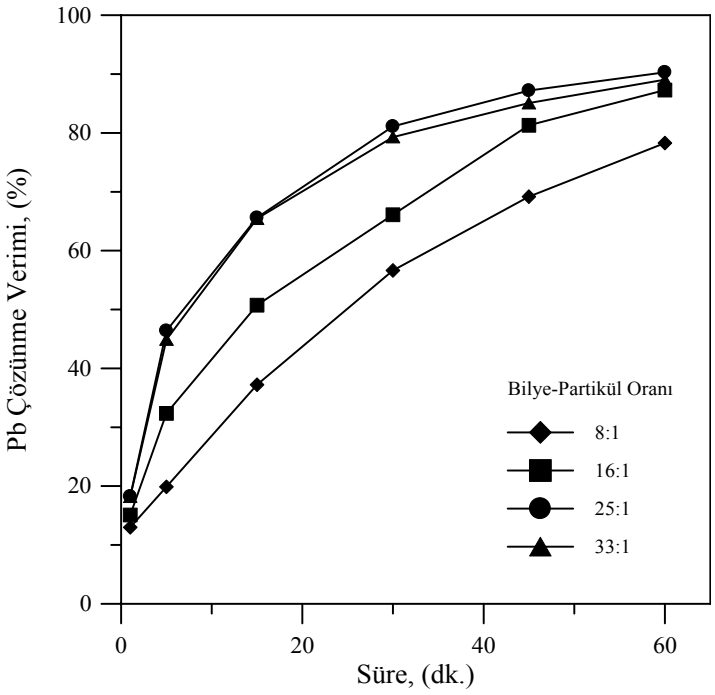
Çizelge 6.10 ve Şekil 6.9'un incelenmesinden anlaşılacağı gibi, 100 dev/dk değirmen dönüş hızı için, Pb çözünme hızı ilk 30 dk liç süresi için artan bir hızda iken 30 dk üzerindeki liç süreleri için azalan bir hızda arttığı görülmektedir. Aynı durum 200 dev/dk için 15 dk liç süresinde; 300 dev/dk için ise 5 dk liç süresi için görülmektedir. Diğer şartların tespiti için yapılan deneylerde, en yüksek Pb çözünme verimine ulaşılan 300 dev/dk değirmen dönüş hızı seçilmiştir.

6.3.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri

Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 8:1; 16:1; 25:1 ve 33:1 oranlarında; 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, % 47 öğütme hücresi doluluk oranı ve 60 dk öğütme süresi şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.11 ve Şekil 6.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.11. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının kurşun çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme verimi, (%)			
	8:1	16:1	25:1	33:1
1	12, 97	15,07	18,22	18,19
5	19,87	32,36	46,39	44,89
15	37,22	50,73	65,59	65,45
30	56,63	66,09	81,12	79,30
45	69,17	81,31	87,20	85,09
60	78,29	87,29	90,32	89,05



Şekil 6.10. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının kurşun çözünmesine etkisi.

Çizelge 6.11 ve Şekil 6.10 incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür,

i) Artan bilye miktarı ile Pb çözünmesi yaklaşık % 90 verim değerinde kaldığı görülmektedir. Örneğin 60 dk bir liç deneyinin sonucunda 16:1, 25:1 ve

33:1 bilye - partikül oranlarında Pb çözünme verimleri sırasıyla % 87,29; 90,32 ve 89,05'dir.

ii) % 78,29 Pb çözünme verimine 8:1 bilye - partikül oranında 60 dk liç süresinin sonucunda ulaşılmıştır. Ulaşılan bu çözünme değeri, diğer bilye - partikül oranlarına göre daha düşüktür.

Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 16:1 bilye - partikül oranı alınmıştır.

6.3.3.4. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının etkisi deneyleri

Değirmende kullanılan 15 adet bilyenin hacmi 8,60 ml olarak hesaplanmıştır. Öğütme hücresi doluluk oranının etkisini araştırmak amacıyla, 3 g PbS ve stokiyometrinin 8 katı CH_3COOH (21,26 g) oranı sabit tutularak 80 ml zirkonyum oksit öğütme hücresine beslenen toplam malzeme miktarı oranı değiştirilmemiştir. Kullanılan malzeme miktarı ve hacimleri Çizelge 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri.

PbS	2g	3 g	4 g
CH_3COOH	14,28 g	21,26 g	28,57 g
PbS + CH_3COOH	13,98 ml	20,68 ml	27,78 ml

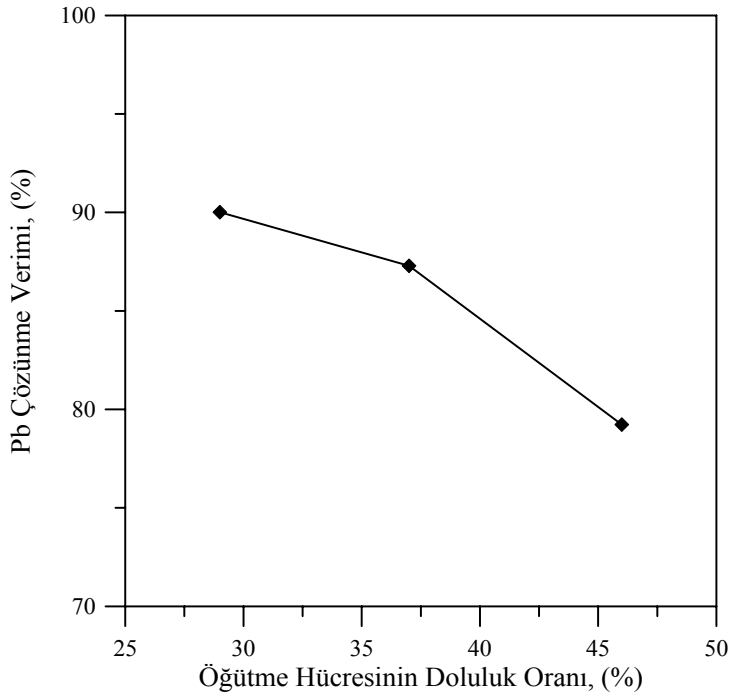
(PbS ve CH_3COOH yoğunluğu sırasıyla 6,97 ve 1,05 g/cm^3)

Değirmene beslenen toplam malzeme hacmi ile bilye hacmi, toplam öğütme hücresi hacmine oranlandığında yaklaşık olarak % 29, 37 ve 46 olarak bulunmuştur. 300 dev/dk dönüş hızı, 16:1 bilye-partikül oranı ve 60 dk öğütme süresi şarlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.13'de verilmiştir.

Çizelge 6.13. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının kurşun çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme verimi, (%)		
	% 29	% 37	% 46
1	17,66	15,07	11,87
5	35,12	32,36	26,22
15	52,98	50,73	44,64
30	70,13	66,09	61,38
45	82,72	81,31	70,56
60	90,01	87,29	79,23

60 dk liç süresi için elde edilen Pb çözünme verimi değerlerine karşılık öğütme hücresi doluluk oranı grafiği çizilmiş ve Şekil 6.11'de gösterilmiştir.



Şekil 6.11. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının kurşun çözünmesine etkisi.

Çizelge 6.13 ve Şekil 6.11 incelendiğinde anlaşılacağı gibi,

i) 1 dk liç süresi için % 29 - 37 değirmen şarj oranlarında Pb çözünme verimi sırasıyla % 17,66 ve 15,07'dir. Ayrıca 60 dk liç deneyinin sonucunda elde edilen çözünme verimi farkı % 3 kadardır. Her iki şarj oranı değerleri her liç süresi için birbirlerine yakın çözünme verimi değerlerine ulaşılmıştır. Verim değerlerinin birbirlerine yakın olması sonucundan her iki şarj oranında etkin bir öğütme gerçekleşdiği anlaşılmaktadır.
ii) 60 dk liç süresinin ardından % 46 şarj oranında Pb çözünmesi % 79,23 değerine ulaşmıştır. Pb çözünme verimindeki azalma, gezegensel değirmende öğütme sırasında öğütme hücresinin dışına öğütülen numunenin az da olsa sıvanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan CH_3COOH (27,5 ml) miktarı 80 ml öğütme hücresi hacmine fazla geldiği için bu taşmanın meydana geldiği düşünülmektedir.

En uygun deney sonucu olarak % 37 öğütme hücresi doluluk oranı seçilmiştir.

6.3.4. PbS'nin çözünmesi

Hidrometalurjik yöntemlerde, daha az maliyeti ile alternatif bir liç reaktifi olarak karboksilik (COOH) asit kullanılmıştır (Panias ve ark., 1996; Ambikadevi ve Lalithambika, 2000). Oksalik, sitrik, asetik, askorbik ve tartarik asit gibi organik asitler demir ve diğer metal oksitleri çözebilme yeteneğinden dolayı kullanılmaktadır. Burada bahsedilen organik asitlerden oksalik (Baumgartner ve ark., 1983; Cornell ve Schindler, 1987; Blesa ve ark., 1987; Taxiarchou ve ark., 1997; Ubaldini ve ark., 1996), sitrik (Waite ve Morel, 1984) ve askorbik (Afonso ve ark., 1990; Parida ve ark., 1997) asitler en çok kullanılan karboksilik asitlerdir. Yapılan çalışmalar genellikle demir ve alüminyum oksitlerin çözündürülmesi üzerine odaklanmış olsa da feldispat (Drever ve Stillings, 1997), hornblent (Zhang ve Bloom, 1999) ve apatit (Goyne ve ark., 2006) gibi oksitsiz minerallerin çözündürülmesinde kullanmışlardır.

Sülfürlü minerallerin özellikle galenin bulunduğu liç işlemlerinde organik asit kullanılarak yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Evans ve Masters (1976) galeni kurşuna, kurşunu çözünebilen kurşun asetata aynı zamanda da sülfürü elementel

formuna dönüştürebilen bir liç yöntemi geliştirmişlerdir. Oksijen basıncı altında, 60 - 120 ºC sıcaklık aralığında, pH < 5,1 değerinde serbest asetat iyonları içeren ve sulu ortamda disperse halde bulunan galenin kazanıldığı bir liç yöntemidir. Geisler ve Punddinton (1996) oksijen gazı varlığında asetik asit ve asetat çözeltileri ile galenin yerinde liç yöntemiyle çözündürülmesini çalışmışlardır. Greet ve Smart (2002) EDTA'nın kurşun hidroksit, kurşun karbonat, kurşun sülfat ve kurşun hidrokarbonat gibi kurşunun tüm tipik galen oksidasyon ürünlerine hızlıca çözündüğünü göstermişlerdir. Aydogan ve ark. (2007a) asetik asit çözeltisi ile hidrojen peroksitin (H_2O_2) galen üzerindeki çözünme kinetiğini çalışmışlardır. H_2O_2 ile galen oksidasyonu sonucunda kurşun sülfatın oluştuğunu söylemişlerdir. Kurşun sülfatın çözünmesiyle Pb^{+2} ile asetat anyonunun kompleks oluşturduğunu ($PbCH_3COOH^+$ ve $Pb(CH_3COO)_2$) bildirmişlerdir.

Gerson ve O'Dea (2003) sulu ortamda kurşun sülfürün yüzeyinde kompleksleşmenin meydana geldiğini söylemişlerdir. Sulu ortamda H^+ ionlarının S atom yüzeyine adsorpsiyonunun elverişli olduğunu bulmalarına karşın Pb atom yüzeyine adsorpsiyonunun ise elverişsiz olduğunu bulmuşlardır. Galen, hava ile sulu bir çözeltiye konulduğunda yüzeyinde hidroksit formları oluşmaktadır ve genellikle hidroksitlerin etkisinde sülfürlü bileşiminde bir kurşun eksikliği meydana getirmektedirler. Hava ile yapılan galen oksidasyonunda, sülfürlü bileşimde bir metal eksikliği oluşan form, bir tabaka halinde kurşun hidroksit, kurşun oksit ve kurşun karbonat formlarıyla kaplanmaktadır. Proton ve kurşun iyonlarının birbirleri arasındaki iyon değişimi, yüzeyden bir kurşun eksikliğinin oluşturduğu formun sonucunda meydana geldiği kabul etmişlerdir.

Hsieh ve Huang (1989) asidik şartlar altında çözünme hızının bazik şartlar ile karşılaştırıldığında daha hızlı olduğunu bildirmişlerdir. Oksijenin varlığında bir proton naklinden galen yüzeyinde çözünmenin ($PbSH_2^{+2}$) aşağıdaki kimyasal eşitlik ile başladığını bildirmişlerdir.

$$PbSH_2^{+2}{}_{(k)} + 2O_2 \rightarrow PbS_2^{+2}.2O_{2(k)} \rightarrow Pb^{+2} + SO_4^{-2} + 2H^+ \quad (6.1)$$

$$Pb^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow PbSO_{4(k)} \quad (6.2)$$

Jennings ve ark. (2000) $PbSO_4$ formunun oluşumu Pb^{+2} iyonunu hidrolizi ve asit üretimiyle önlendiğini bildirmişlerdir.

$$Pb^{+2} + 2H_2O_2 \rightarrow Pb(OH)_{2(k)} + 2H^+ \quad (6.3)$$

Gezegensel değirmende galen konsantresinin asetik asit ile aktive edildiğinde elde edilen Pb çözünme verimi % 18 civarında kalmıştır. % 18'lik çözünme verimi ile gezegensel değirmenin içerisinde PbS'den $Pb(CH_3COOH)_2$ ve $PbCH_3COO^+$ oluştuğu anlaşılmaktadır.

$$PbS + CH_3COOH \rightarrow PbCH_3COO^+ + S^{-2} + H^+ \quad (6.4)$$

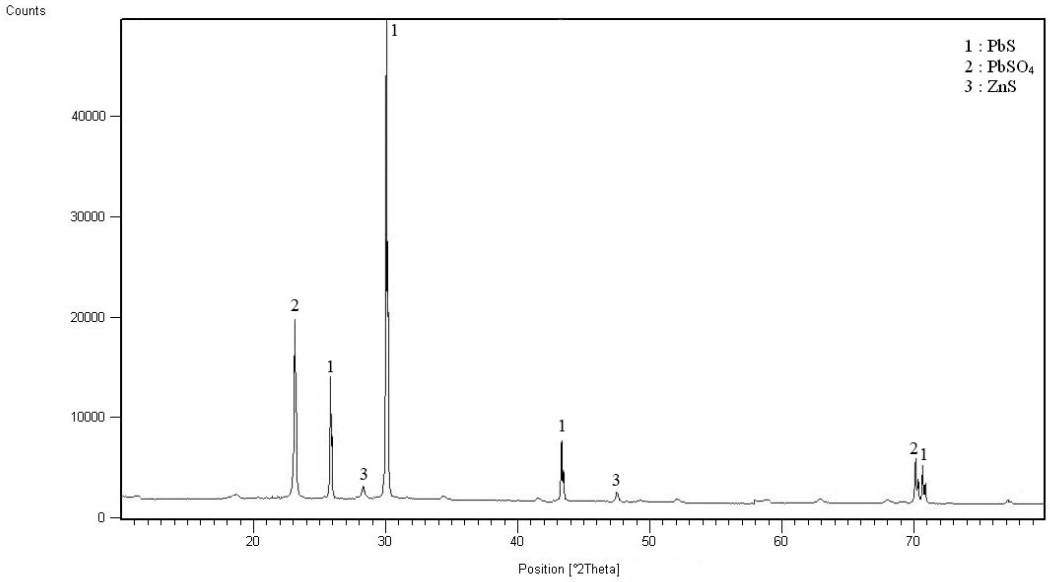
$$PbS + 2CH_3COOH \rightarrow Pb(CH_3COO)_2 + S^{-2} + 2H^+ \quad (6.5)$$

Gezegensel değirmende mekanokimyasal yönteme tabi tutulan galen, oksijen varlığında ve asetik asit çözeltisi içerisinde çözünme reaksiyonu Hsieh ve Huang (1989) söylemiş olduğu eşitlik (6.1)'e göre ilerlediği düşünülmektedir. Eşitlik (6.1)'e göre oluşan Pb^{+2} iyonu ortamda bulunan asetat (CH_3COO^-) ve asetik asit (CH_3COOH) ile tepkimeye girerek kurşun asetat oluşturmaktadır.

$$Pb^{+2} + CH_3COO^- \rightarrow PbCH_3COO^+ \quad (6.5)$$

$$Pb^{+2} + 2CH_3COOH \rightarrow Pb(CH_3COO)_2 + 2H^+ \quad (6.6)$$

PbS'nin CH_3COOH ile liçinde 60 dk öğütme süresinde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızında, 33:1 bilye - partikül oranında ve % 37 öğütme hücresi doluluk oranında ve 200 dev/dk karıştırma hızı, 50 °C sıcaklık, 3/500 g/ml katı/sıvı oranında 60 dk'lık bir liç işleminden sonra elde edilen keke XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.12. 60 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları.

Şekil 6.12'den de görüleceği gibi kek, başlıca galen, az miktarda $PbSO_4$ içermektedir. Yapılan analizde elementel kükürt görülmemiştir (liç deneyinin sonucunda da çıplak gözle görülmemiştir). Reaksiyon ürünü olarak oluşan elementel kükürt ortamdaki O_2 etkisiyle SO_4^{-2}'a dönüşmüş ve oluşan SO_4^{-2} ortamdaki Pb^{+2} ile tepkimeye girerek $PbSO_4$'ı oluşturmuştur. Meydana gelen kimyasal tepkimenin aşağıdaki gibi yürüdüğü düşünülmektedir.

$$2Pb^{+2} + SO_4^{-2} + 2CH_3COOH \rightarrow Pb(CH_3COO)_2 + PbSO_{4(k)} + 2H^+ \quad (6.7)$$

$$2Pb^{+2} + SO_4^{-2} + CH_3COO^- \rightarrow PbCH_3COO^+ + PbSO_{4(k)} \quad (6.8)$$

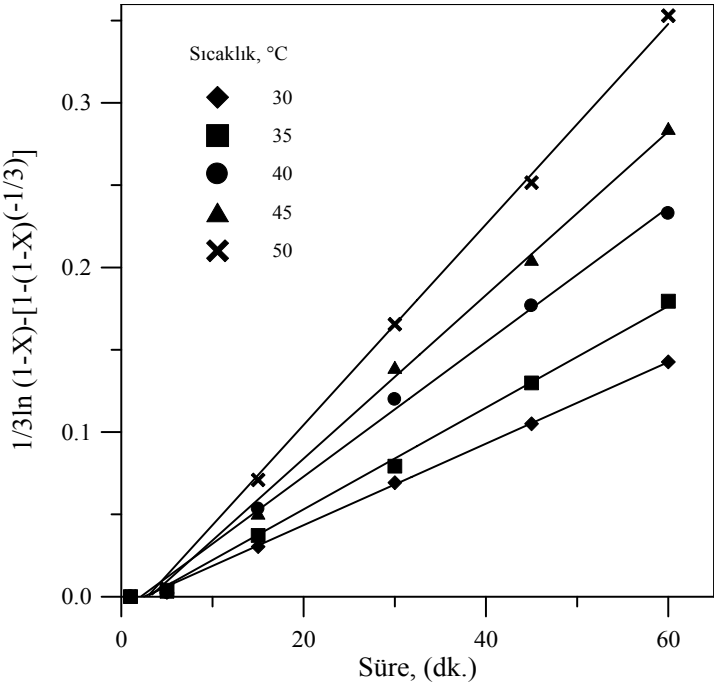
6.3.5. Çözünme Kinetiği

Bölüm 3.3'de verilen çözünme kinetik modelleri sıcaklığın Pb çözünmesine olan etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlara uygulanmış ve çözünmenin karma modele uyduğu bulunmuştur. Bu modele ait olan denklem Bölüm 4.4.4'de verilmiştir.

Galen konsantresi için her bir sıcaklıkta karma modele ait durumlar için elde edilen model grafiği ve çözünme modeli için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 6.14 ve Şekil 6.13'de verilmiştir.

Çizelge 6.14. Sıcaklığın kurşun çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

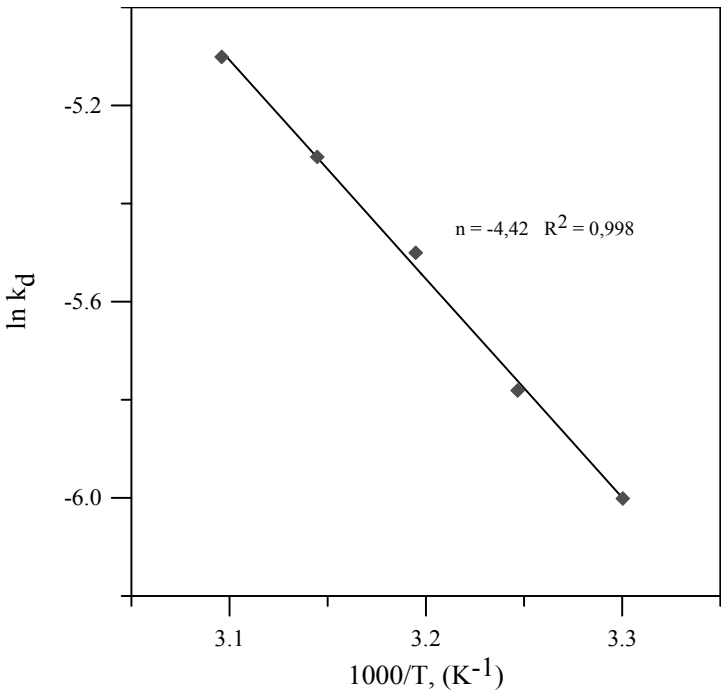
Sıcaklığın Etkisi (°C)	Karma Model $1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{(-1/3)}]$	
	Hız Sabiti $(k_d)\text{x}10^{-2}$	Korelasyon Katsayısı (R^2)
30	0,243	0,998
35	0,302	0,997
40	0,397	0,996
45	0,482	0,997
50	0,594	0,998



Şekil 6.13. Sıcaklığın kurşun çözünmesine etkisi: Karma reaksiyon modeli.

Bu çalışma için elde edilen Arrhenius grafiği Şekil 6.14'de verilmiştir. 30 - 50 °C sıcaklık aralığında elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 36,75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Geçmiş yıllarda çeşitli araştırmacılar tarafından galenin farklı reaktifler kullanarak çözünme kinetiği çalışılmış ve bazı çalışmalara ait aktivasyon enerjileri verilmiştir. Dutrizac (1986; 1989) galenin ferrik klorürlü ve bakır II klorür çözeltilerde çözündürülmesini araştırmıştır. Yapmış olduğu çalışmalarda aktivasyon enerjisini sırasıyla 40 ve 35 kJ/mol bulmuştur. Nunez ve ark. (1988) hidroklorik asit (HCl), hidrobromik asit (HBr) ve perklorik asit ($HClO_4$) çözeltilerinde galenin çözünme kinetiğini çalışmışlardır. Çalışmalarda aktivasyon enerjilerini sırasıyla 64,4; 71,5 ve 66,5 kJ/mol bulmuşlardır. Fuerstenau ve ark. (1987) ferrik nitratlı ortamda galenin çözündürülmesini çalışmışlar ve Ea : 47,4 kJ/mol hesaplamışlardır. Halika ve ark. (2002) nitrik asitli ortamda galenin çözünme kinetiğini araştırmışlardır. 27 - 60 ºC sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisini 27,4 kJ/mol bulmuşlardır. Aydogan ve ark. (2007b) hidrojen peroksit ile nitrik asit çözeltisinde galenin çözünme kinetiğini çalışmışlardır. Çözünmenin kimyasal modele uyduğunu ve Ea : 42,26 kJ/mol bulmuşlardır. Aydogan ve ark. (2007a) hidrojen peroksit ile asetik asitli çözeltide galenin çözünmesini araştırmışlar ve Ea : 65, kJ/mol hesaplamışlardır.



Şekil 6.14. Arrhenius grafiği.

6.3.6. Farklı öğütme koşullarının kurşun çözünme hızına etkisi

Bu bölümde, galenin asetik asit ve oksijen varlığında mekanokimyasal yöntemle çözünebilirliğinin araştırılması yapılmıştır. Önceki yıllarda yapılmış olan galenin organik asitler ile ilgili liç çalışmaları Bölüm 6.4'de verilmiştir.

Geçmiş yıllarda, mekanik aktivasyon yapılmış galenin liç çalışmaları bulunmaktadır. Baláž (1996), 303 - 338 K sıcaklıkta 0,01 - 0,6 M [Fe^{+3}] aralığında ferrik klorür çözeltisi içinde mekanik aktivasyon yapılmış galenin çözünmesini incelemişlerdir. Mekanik aktivasyon 5 - 30 dk aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun [Fe^{+3}]'e bağlı olduğu kadar öğütme sırasında oluşan mikro çatlakların oluşmasına da bağlı olduğu bulunmuştur.

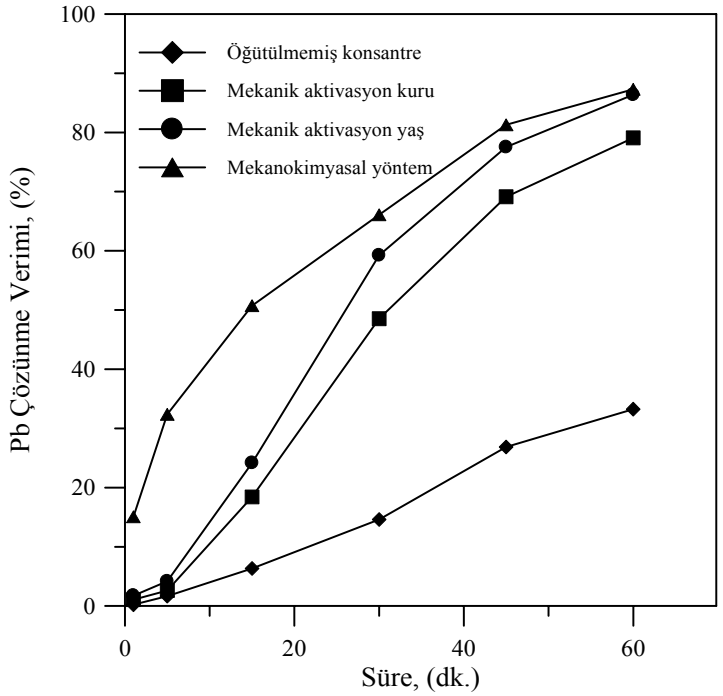
Huiping Hu ve ark. (2003), termogravimetrik yöntemle mekanik aktivasyon yapılmış galenin oksidasyon davranışlarını incelemişlerdir. Termogravimetrede 400 - 850 K'de mekanik aktive edilmiş galenin, mineral kafesin bozulmasındaki artışın ve kristal boyutundaki küçülmenin artan öğütme süresi ile olduğunu bulmuşlardır.

Baláž ve ark. (2004) demir tozu ile galen, kalkopirit, sfalerit ve kalkozinin mekanokimyasal davranışını çalışmışlardır. Demir tozunun azalması ile metalik Cu ve Pb üretiminin hızlı bir şekilde gerçekleştiğini bulmuşlardır. Bu çalışmaya karşılık asetik asit ile galenin mekanokimyasal yöntemle kazanılmasına yönelik bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Bu bölümde, PbS'den Pb çözünme hızının farklı öğütme koşullarında nasıl etkilendiği konusunda bir değerlendirme yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, öğütmenin etkin olarak gerçekleştiği ortamı tespit etmek ve mekanik aktivasyonun mu veya mekanokimyasal öğütmenin mi daha etkin olduğunu saptamaktır. Konsantre ve mekanik aktivasyon yapılan deneylerde, mekanokimyasal yöntemde değirmene beslenen reaktif liç çözeltisine ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Mekanik aktivasyon yaş deneyi için 10 ml distile su ilave edilerek öğütme gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen optimum koşullara göre deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.15 ve Şekil 6.15'de verilmiştir.

Çizelge 6.15. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında kurşun çözünme hızının belirlenmesi.

Süre (dk.)	Pb Çözünme Verimi, (%)			
	Kons.	Mekanik aktivasyon kuru	Mekanik aktivasyon yaş	Mekanokimyasal Yöntem
1	0,21	1,06	1,74	15,07
5	1,64	2,59	4,18	32,36
15	6,32	18,41	24,16	50,73
30	14,61	48,53	59,25	66,09
45	26,85	69,12	77,52	81,31
60	33,25	79,09	86,38	87,29



Şekil 6.15. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında kurşun çözünme hızının belirlenmesi.

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre, mekanik aktivasyon yaş ve kuru deneylerinde ilk anlarda Pb çözünme verimi yavaş olasına karşın hazırlanan asetik asit çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulduğunda çözünme verimi artmaktadır. Örneğin 60 dk sonucunda mekanik aktivasyon kuru ve yaş deneyler için elde edilen

Pb çözünme verimi sırasıyla % 79,09 ve 86,38'dir. Bu sonuçlara göre gezegensel değirmende yapılan yaş öğütmenin daha etkin olduğu anlaşılmaktadır.

Mekanik aktivasyon yaş ile mekanokimyasal yöntem kıyaslandığında, mekanokimyasal yöntemin ilk andan itibaren daha etkin olduğu Çizelge 6.15 ve Şekil 6.15'den görülmektedir. Fakat 60 dk liç süresinin sonunda her iki yönteminde ulaştığı Pb çözünme verimi değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Çözünme verimi değerlerindeki yakınlık, gezegensel değirmen tarafından aktarılan stres enerjisinin her iki yöntem içinde aynı olmasından kaynaklanmaktadır (SE: 9711,62 J/kg).

Gezegensel değirmende öğütme yapılmamış olan PbS konsantresi ile yapılan deneyde Pb çözünme verimi % 33,25'de kalmıştır.

6.4. Bölüm Sonuçları

CH_3COOH kullanılarak PbS konsantresinin mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) Uygun asetik asit konsantrasyonunun belirlenmesi için, gezegensel değirmende farklı stokiyometrik oranlarda CH_3COOH ile 3 g PbS konsantresi öğütülmüştür. % 18,13 Pb çözünme verim değerine stokiyometrinin 8 katı olan CH_3COOH miktarında ulaşılmıştır.

ii) Yapılan liç deneylerinin sonucunda PbS'den Pb çözünmesinin karıştırma hızından bağımsız olduğu bulunmuştur. 30 - 50 ºC sıcaklık aralığında artan sıcaklıkla Pb çözünmesinin arttığı ve artan katı/sıvı oranı ile Pb çözünmesinin azaldığı tespit edilmiştir. Yapılan hava debisinin etkisi deneylerinin sonucunda, sisteme ilave edilen havanın Pb çözünmesini hızlandırdığı gözlenmiştir. Fakat sisteme hava ilavesinin çözelti içerisindeki CH_3COOH konsantrasyonunu azalttığı ve çözünen PbS konsantresindeki S^{-2} ile O_2 tepkimeye girerek SO_4^{-2} oluşturduğu görülmüştür. Oluşan SO_4^{-2} ortamda çözünmüş olan Pb^{+2} ile tepkimeye girerek $PbSO_{4(k)}$ oluşturduğu yapılan XRD sonucundan görülmüştür.

iii) Değirmen şartlarından Pb çözünmesinin nasıl etkilendiğini araştırmak için öğütme süresi ve değirmen hızı, bilye-partikül ve öğütme hücresi doluluk oranı

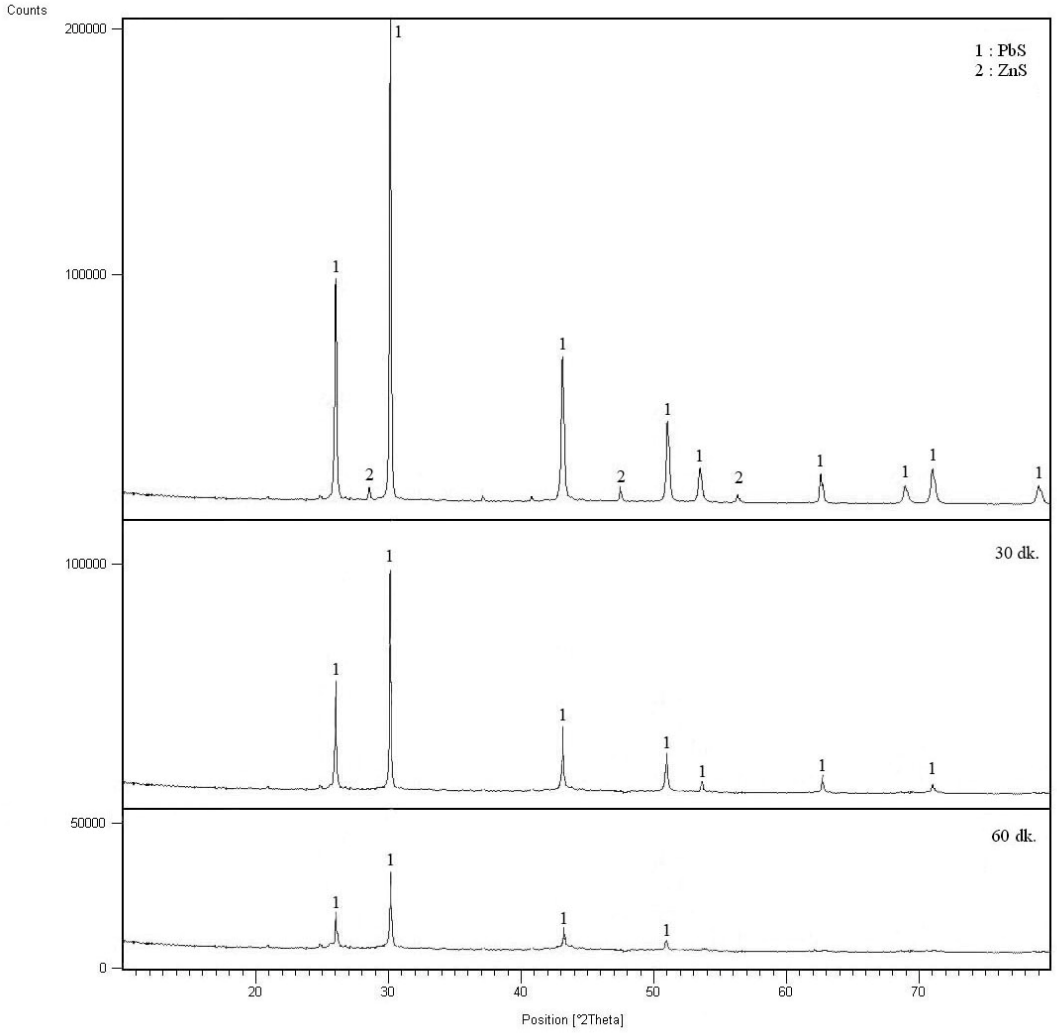
deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda 60 dk öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 16:1 bilye-partikül oranı ve % 37 öğütme hücresi doluluk oranında % 87,29 Pb çözünme verimi elde edilmiştir.

iv) PbS'den Pb çözünme hızının karma modele uyduğu yapılan kinetik inceleme sonucunda bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi (Ea) 36,75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

v) Mekanik aktivasyon yaş öğütme ile mekanokimyasal yöntem kıyaslandığında Pb çözünmesinin sırasıyla % 86,38 ve 87,26 olduğu bulunmuştur. Fakat diğer çözünme süreleri kıyaslandığında mekanokimyasal yöntemin daha etkin olduğu görülmüştür.

vi) Gezegensel değirmen ile öğütülen PbS konsantresi ve CH_3COOH'ın üzerine aktarılan stres enerjisi 9711,62 J/kg olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu enerji değeri, gezegensel değirmenden aktarılan mekanik enerjiyi göstermektedir. Aynı SE değeri başka bir değirmen tarafından PbS kosantresi ve CH_3COOH'ın üzerine aktarıldığında Pb çözünmesinin gerçekleşeceğini göstermektedir.

Bu bölümde, 10 g PbS konsantresi (300 μm tane boyutu altında) Bölüm 6.2'de verilen gezegensel değirmende öğütülerek, değirmenden aktarılan mekanik enerjiden nasıl etkilendiğini araştırmak amaçlanmıştır. 30 adet 10 mm çapında zirkonyum oksit bilyeler ve zirkonyum oksit öğütme hücresinde 30 ve 60 dk öğütme süresi ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızı ile öğütme gerçekleştirilmiştir. Ayrıca öğütme işlemi sırasında öğütmenin daha etkin olması için 10 ml distile su ilavesi yapılmıştır. PbS konsantresine gezegensel değirmen tarafından aktarılan enerji 34961,82 J/kg olarak hesaplanmıştır. PbS konsantresi ile 30 ve 60 dk aktive edilmiş ZnS konsantrelerine XRD analizleri yapılmış ve bu numunelere ait olan X-ray eğrileri tek bir grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak Şekil 6.16'da verilmiştir.

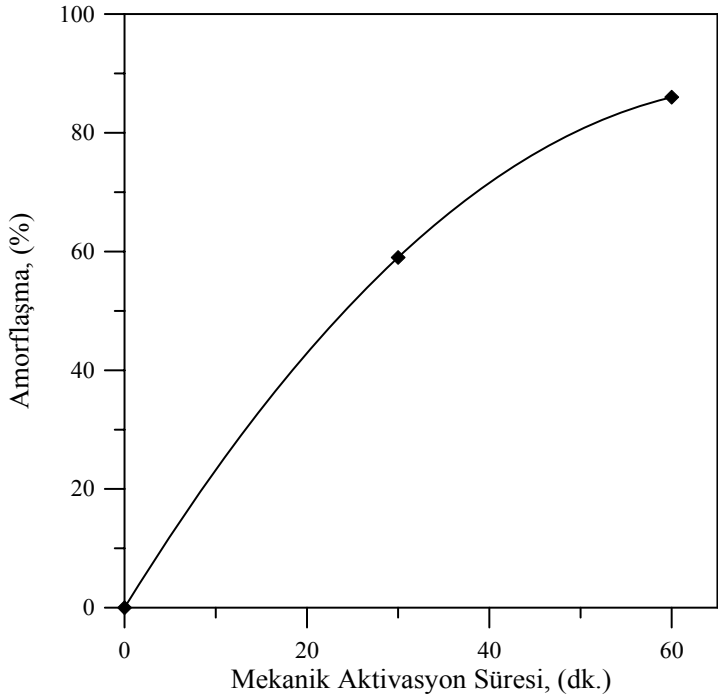


Şekil 6.16. PbS konsantresi ile 30 ve 60 dk. mekanik aktivasyon yapılan numunelerin XRD analizleri.

PbS konsantresine ait aktive edilmiş ve aktive edilmemiş olan pikler karşılaştırıldığında (Şekil 6.16), bütün difraksiyon pikleri de artan aktivasyon süresi ile gittiçe küçülmüştür. Piklerin boylarında meydana gelen küçülmenin nedeni, PbS yapısındaki amorflaşma ve yapısal düzensizliklerin aktarılan mekanik enerji ile oluşmasıdır. Mekanik aktive sonucunda oluşan amorflaşmanın derecesi Bölüm 4.5'de verilen eşitlik (4.14) ve (4.15) ile hesaplanmıştır. Çizelge 6.16'da konsantre, 30 ve 60 dk mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 Theta 30,13 değerine karşılık amorflaşma yüzdesi ve Şekil 6.17'de ise mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak PbS konsantresinde meydana gelen amorflaşma yüzdesi verilmiştir.

Çizelge 6.16. PbS, 30 ve 60 dk. Mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 theta değerine karşılık amorflaşma yüzdesi (% A).

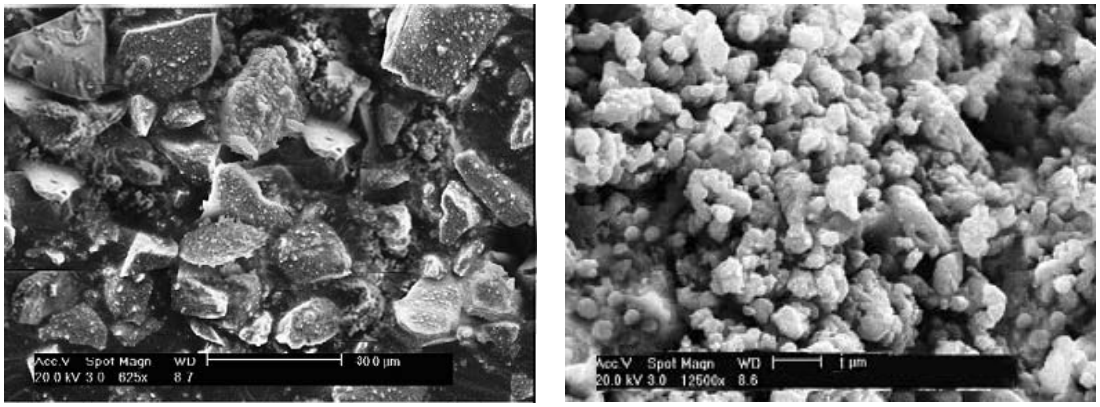
2 Theta	PbS Kon.		30 dk. Mek. Aktive.			60 dk. Mek. Aktive.		
	Backg.	Alan	Backg.	Alan	% *A*	Backg.	Alan	% *A*
30,13	5492	22368,56	5611	9374,84	59	4593	3118,25	86



Şekil 6.17. Mekanik aktivasyon süresine bağlı PbS yapısındaki amorflaşma yüzdesi.

Çizelge 6.16'da verilen ve 2 Theta değerine karşılık gelen pik göz öne alındığında 30 dk mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık olarak % 59'luk bir amorflaşma, 60 dk mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık % 86'lık bir amorflaşma sağlanmıştır.

PbS konsantresinin ve 60 dk aktive edilen PbS konsantresinin fotoğrafları Bölüm 4.5'de marka ve modeli verilen taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiştir. Şekil 6.18 a ve b'de verilen SEM görüntüleri ile tane boyutları ve yüzeyleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.



(a) (b)

Şekil 6.18. (a) Orijinal, (b) 60 aktive edilmiş PbS konsantresinin SEM görüntüsü.

Şekil 6.18 (a) dan görülebileceği gibi, orijinal PbS konsantresinin 300 µm altı ve üstü bir tane dağılımının olduğu görülmektedir. Fakat 60 dk mekanik aktivasyon sonucunda elde elden PbS konsantrelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, tanelerin oldukça ufalandığı ve tane boyut dağılımının hem daha homojen hale geldiği, hem de tamamının 10 µm altına öğütüldüğü ve pulverize hale geldiği görülmektedir (Şekil 6.18 (b)). Hatta tanelerin büyük kısmının çok küçük (yaklaşık 1 µm) hale geldiği anlaşılmaktadır. Yapılan SEM analizlerinden ve hesaplanan amorflaşma yüzdesi sonucundan (% 86) da PbS konsantresinin mekanik aktivasyonunun $CuFeS_2$ ve ZnS'ye oranla daha kolay olduğu anlaşılmaktadır.

7. PİRİT KONSANTRESİNİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Demirin ilk kullanımına dair işaretler, mızrak uçları, bıçak ve süs eşyası şeklinde olup Sümerlere ve eski Mısırlılara kadar (yaklaşık M.Ö. 4000 yılları) dayanmaktadır.

Metaller arasında en çok kullanılan demir ve çelik günlük yaşantımızın her alanında karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte tarihte insanların demiri, altın, bakır ve tunçtan çok daha sonra kullanmaya başladıkları bilinmektedir. Günümüzde demir, sanayinin temel hammaddesini oluşturmakta ve ülkelerin ekonomik kalkınmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Geçmişte, yüksek fırında aranan özelliklere sahip demir cevheri doğrudan maden ocaklarında yapılan üretimle karşılanmıştır. Ancak sanayide demire olan gereksinimin hızla artması ve yüksek fırına doğrudan yüklenebilir özellikteki cevherin giderek azalması, düşük tenörlü cevherlerin de değerlendirilmesini zorunlu kılmıştır (DPT, 2001c).

Dünyadaki demir cevheri rezervleri $800x10^9$ ton dan fazla olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervlerin büyük bir bölümü Avustralya, Brezilya, Kanada, Hindistan, ABD, Güney Afrika, Liberya, İsveç, Peru, Çin ve Rusya'da bulunmaktadır (USGS, 2009c).

Pirit en yaygın bulunan sülfürlü demir mineralidir. Bu nedenden dolayı pirit minerali bu çalışmada kullanılmış ve toz klorlu (Cl_2) ortamda mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi yapılmıştır. Bu çalışmada, pirit mineralinden demir çözünmesinin liç ve değirmen şartlarından nasıl etkilendiğini, hangi çözünme mekanizması ile gerçekleştiğini ve aktive edilen pirit konsantresinin çözünme hızını nasıl etkilediği konusunda bir yaklaşım ortaya konulması amaçlanmıştır.

7.1. Demir hakkında genel bilgiler

Demirin yapısal özellikleri alaşımların meydana gelmesinde ve sıcak şekillendirmede çeliklerin ısıl işlemlere elverişlilik özelliklerinde önemli rol oynarlar. Demirin en belirli fiziksel özelliği, bir manyetik alan veya elektrik akımı

tesiriyle manyetik olabilmesidir ki, bu özellik kobalt ve nikel gibi diğer metallere nazaran çok üstündür. Karbon, kobalt ve nikel gibi elementlerin mevcûdiyeti, demirin manyetik olabilme gücünü arttırır. Demir yüzeyinde, oksitlenmeyle, alüminyumda olduğu gibi koruyucu tabaka oluşumu söz konusu olmadığından, korozyona karşı dayanıksızdır. Korozyondan korumak için, yüzeyleri geçirgen olmayan bir boya ile veya nikel, krom gibi elementlerle kaplama yapılır. Demir, metalik halde tabiatta pek az bulunmaktadır. Daha çok oksijenli ve kükürtlü bileşikleri hâlinde bulunmaktadır (Akdağ, 1992).

7.1.1. Başlıca demir mineralleri

Demir çelik sektörünün ana hammaddesi demir cevheridir. Bir madenin cevher olarak değerlendirilebilmesi için işletilmesi ve kullanılmasının ekonomik olması gerekmektedir. Çelik sanayiinde kullanılan demir cevherlerinin tenörü en az % 57 Fe olması arzu edilmektedir. Demir cevherleri doğada manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), limonit ($2Fe_2O_3.2H_2O$), götit ($Fe_2O_3.H_2O$), siderit ($FeCO_3$) ve pirit (FeS_2) mineralleri şeklinde bulunmaktadır (DPT, 2001c).

Çeşitli demir cevherinin özellikleri aşağıdaki gibidir.

Manyetit : Manyetik özelliği vardır. Siyah ve koyu esmer renktedir.

Hematit : Kırmızı renkli olduğu için kırmızı demir taşı da denir. Hematit filizlerinin fosforu ve kükürdü az olduğundan demir elde edilmesinde en çok tercih edilen filizlerden biridir.

Limonit : Oksitlenmiş demir rengindedir. İçinde fazla miktarda kireç bulunduğundan üretim sırasında katkı maddesi olarak kireç gerektirmez.

Siderit : Bileşiminde fazla miktarda manganez de bulunduğundan kıymetli bir cevherdir. Yüksek fırına verilmeden önce kavrularak CO_2 çıkarılmaktadır.

Pirit : Altın sarısı renkte olup daha çok sülfürik asit üretiminde kullanılmaktadır. Kükürt miktarı çok fazla olduğundan demir üretimi için uygun değildir. Çünkü çok az miktardaki kükürt dahi demirin kırılganlığını arttırmaktadır. Bir demir filizinin işlenebilmesi için demir oranının % 30 dan fazla olması gereklidir (Akdağ, 1992).

7.1.2. Demirin ve piritin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Demirin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri :

Demir, simgesi Fe olup periyodik cetvelin VIII B grubunda yer alır. Çizgi rengi siyah, atom numarası 26, atom ağırlığı 55,845 g/mol dür. Kristal sistemi kübiktir, kristal biçimi ise masif tanelerdir. Mohs sertliği 4 - 4,5 olup yoğunluğu 7,3 - 7,87 g/cm^3'tür. Renk ve şeffaflık çelik grisi - siyah ve opak olup parlaklığı metaliktir. Ergime noktası 1538°C, kaynama noktası 2861°C, ergime ısısı 13,81 kJ/mol'dür. Ayırt edici özellikleri kuvvetli manyetik ve kolay ezilebilmektedir (MTA, 2009c ve Wikipedia, 2009b).

Piritin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri :

Kimyasal formülü FeS_2 olup, molekül ağırlığı 87,845 g'dır. . Kristal sistemi kübiktir, kristal biçimi ise genellikle kübik, oktahedral, piritohedral kristallidir. Mohs sertliği 6 - 6,5 olup yoğunluğu 5 - 5,02 g/cm^3'tür. Renk ve şeffaflık metalik pirinç sarısı ve opak olup parlaklığı metaliktir. Çizgi rengi yeşilimsi siyahtır. Elektriği iletir ve ısıtıldığında zayıf bir elektrik akımı üretir. Kavrulma sonunda kükürt dioksit verdiğinden, sülfürik asit üretiminde kullanılır. Tortul kayaçlarda ve başkalaşım kayaçlarında bulunur. En yaygın ve en bol sülfür mineralidir (MTA, 2009c; Wikipedia, 2009c).

7.1.3. Demir üretim yöntemi

Uluslararası piyasadaki üreticiler nispeten düşük bir fiyatla büyük miktarda yüksek tenörlü cevher sağlayabilmektedirler. Bu amaçlara varmak için büyük ölçekli ocaklarda bilgisayar yardımıyla planlama ve üretim kontrol sistemi ile yüksek mekanizeli açık işletme madencilik metodları uygulanmaktadır. Ayrıca çıkarılan tüm demir cevheri pazarlamadan önce işleme tabi tutulmaktadır. Bunun amacı demir içeriğini en azından % 63'e kadar arttırmak, empüriteleri azaltmak ve ürünlerin fiziksel koşullarını kontrol etmektir. Demir cevherinin bu şekilde işlenmesi satılabilirliğini arttırmak ve maden işletmeleri için ek değer oluşturmaktadır.

Dünyada demir cevheri üretimi genellikle açık maden işletmeciliği yöntemi ile yapılmaktadır. Üretilen cevherin bir bölümü cevher hazırlama tesislerinde zenginleştirilmekte, zenginleştirme sonrası sinter ya da pelet üretilerek yüksek fırınlarda kullanılabilecek hale getirilmektedir. Üretilen cevherin bir bölümü de üretildiği gibi yüksek fırın ya da çelikhanelerde direkt olarak kullanılabilmektedir. Üretilen demir cevheri ve peletin bir bölümünden de, değişik yöntemler ile indirgenerek hurda amacı ile kullanılan sünger demir elde edilmektedir (Akdağ, 1992).

7.2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Etibank'a ait Kastamonu-Küre yöresinde bulunan bir konsantratörden alınan pirit (FeS_2) konsantresi kullanılmıştır. Kullanılan konsantre Cu-Fe kompleks cevherlerinden flotasyon yoluyla zenginleştirilmiştir. Bu konsantreden yaklaşık olarak 40 kg numune alınarak Selçuk Üniversitesi bünyesinde bulunan Maden Mühendisliği Bölümü laboratuarına getirilmiştir. Getirilen numune, numune alma kurallarına uygun olarak miktarı (konileme-dörtleme yöntemiyle) 8 kat azaltılarak yaklaşık 5 kg numune elde edilmiş ve deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Elde edilen azaltılmış numuneden 0,5 g alınarak teflon bir kabın içerisinde kral suyu ile çözeltiye alınmıştır. Çözeltiye alınan numunenin kimyasal analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler Bölüm 4.2'de marka ve modeli söylenen AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopi)'de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara ait Fe - Cu - Co - S değerleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Pirit konsantresine ait Fe, Cu, Co, S değerleri.

Konsantre	Element (%)			
	Fe	Cu	Co	S
	28,68	1,17	0,42	32,78

Deneyler sonunda elde edilen keke, 30 ve 60 dk mekanik aktivasyon sonucu elde edilen FeS_2 konsantrelerine ve konsantrenin mekanik aktivasyon yapılmamış orijinal haline de XRD (Bölüm 4.2'de marka ve modeli verilmiştir) analizi yapılmıştır. Ayrıca, mekanik aktivasyon yapılan ve yapılmayan FeS_2 konsantrelerinin, Bölüm 4.5'de marka ve modeli verilen elektron mikroskobunda fotoğrafları çekilmiştir. Piknometre yardımıyla FeS_2'nin yoğunluğu 4,93 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, toz klorun (Cl_2) FeS_2'den Fe çözündürülmesine olan etkisi araştırılmıştır. Pen Chlor 90 marka triklorolsoslyonürik asit esaslı % 90 aktif klor içeren toz klor deneylerde kullanılmıştır. Deneyler, Bölüm 4.3.1'deki şartlarda hava ilavesi olmadan gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi Bölüm 6.2'de verilen gezegensel değirmen ve bu bölümde anlatılan değirmen şartlarında yapılmıştır.

Gezegensel değirmene, pirit numunesi ile uygun stokiyometrik oranlarda toz Cl_2 ilave edilerek öğütme yapılmıştır. Ayrıca, öğütülen malzeme ile bilyenin ve öğütme hücresinin yapışmasını önlemek amacıyla 10 ml distile su ilave edilerek öğütme gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda, 1 lt hacmindeki beherlerde 500 ml'lik uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış Cl_2 çözeltisi kullanılmıştır. Mekanokimyasal öğütme sonucunda elde edilen numune üzerinde liç, sıcak su banyosunda ve mekanik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle uygun klor miktarı belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra, liç parametrelerinin belirlenmesi için, karıştırma hızının, sıcaklığın ve katı oranının etkisi araştırılmıştır. Gezegensel değirmen şartlarının etkisini araştırmak için, öğütme süresi, değirmen dönüş hızı, bilye - partikül oranı ve öğütme hücresi doluluk oranının etkisi araştırılmıştır.

7.3. Toz Klor Etkisi Deneyleri

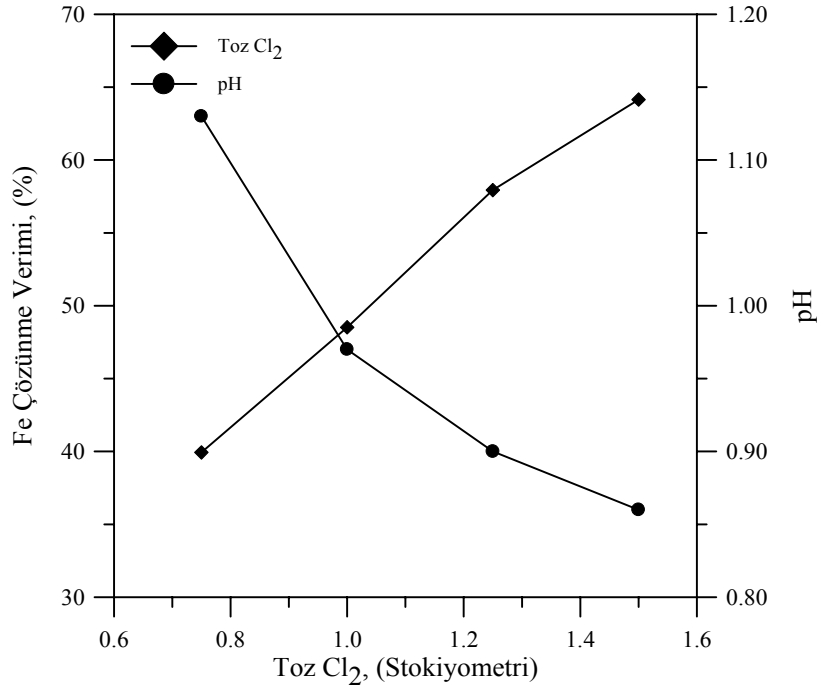
7.3.1. Toz klor miktarının belirlenmesi

Toz Cl_2 miktarının etkisini araştırmak amacıyla, 400 dev/dak, 50 ºC sıcaklığında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında, 60 dakika liç süresi ve gezegensel değirmende ise 300 dev/dk dönüş hızı, 11:1 bilye - partikül oranı, 5 g FeS_2, 60 dakika öğütme süresi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. FeS_2'deki Fe'nin

stokiyometrik (kimyasal formül) miktarına göre, 0,75; 1; 1,25 ve 1,5 stokiyometrik oranlarda (1,94; 2,59; 3,24 ve 3,89 g) toz Cl_2 gezegensel değirmene FeS_2 konsantresi ile beslenerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.2 ve Şekil 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi.

	Toz Cl_2, (stokiyometri)			
	0,75	1	1,25	1,5
Fe (%)	39,93	48,52	57,93	64,15
pH	1,13	0,97	0,90	0,86



Şekil 7.1. Değirmene beslenen toz klor miktarının belirlenmesi.

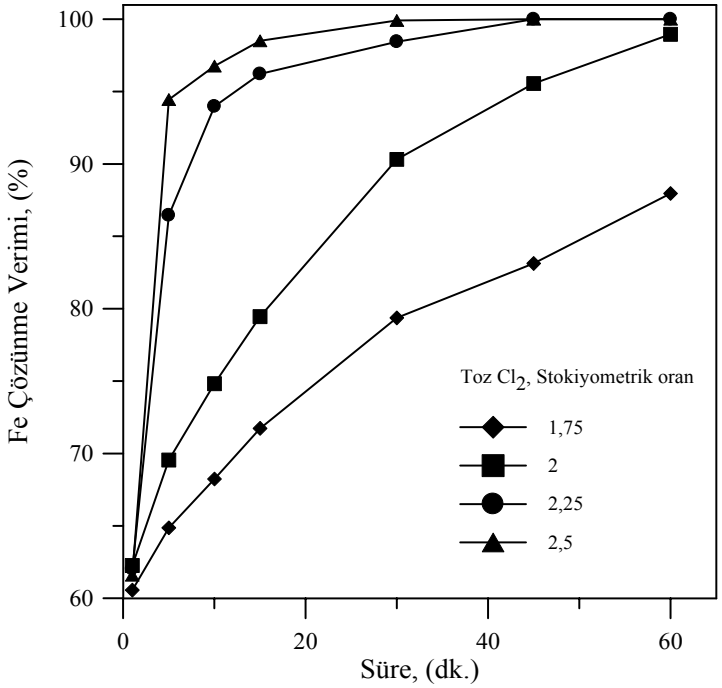
0,75 - 1,5 stokiyometrik oran aralığında artan Cl_2 miktarı ile FeS_2'den Fe çözünme verimi de artmaktadır. Ayrıca artan Cl_2 miktarı ile pH değerlerinde de azalma gözlenmektedir. Örneğin, 60 dk yapılan bir liç deneyinden sonra 0,75 ve 1,5 stokiyometrik oranlar için elde edilen Fe çözünme verimi değerleri sırasıyla % 39,93 ve 64,15'dir.

Gezegensel değirmende, $CuFeS_2$ ve ZnS deneylerinde stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2 ile yapılan öğütme sırasında Cl_2 gazı çıkışı gözlenmiştir. Yapılacak olan FeS_2 deneylerinde stokiyometrinin 1,5 katı üzerindeki toz Cl_2 deneyleri için Cl_2 gazı çıkışı gerçekleşebileceği düşünülmektedir. Bu sebeple değirmene beslenen uygun toz Cl_2 miktarı stokiyometrinin 1,5 katı seçilmiştir.

FeS_2'den Fe çözünme verimini artırmak amacıyla, 1,75; 2; 2,25 ve 2,5 (4,54; 5,18; 5,83 ve 6,48 g) stokiyometrik oranlarda deneyler yapılmıştır. Gezegensel değirmende 1,5 stokiyometrik oranda FeS_2 konsantresi ile öğütme yapılmış ve aradaki stokiyometrik oran farkı liç çözeltisine ilave edilerek liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3 ve Şekil 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi.

Süre (dk.)	Fe Çözünme Verimi, (%)			
	1,75 sto.	2 sto.	2,25 sto.	2,5 sto.
1	60,56	62,26	62,02	61,59
5	64,86	69,54	86,45	94,45
10	68,23	74,82	93,98	96,76
15	71,73	79,45	96,22	98,51
30	79,36	90,31	98,45	99,92
45	83,12	95,56	100	100
60	87,96	98,96	100	100



Şekil 7.2. Optimum toz klor miktarının belirlenmesi.

Çizelge 7.3 ve Şekil 7.2'den elde edilen sonuçlara göre,

i) Artan Cl_2 miktarı ile Fe çözünme verimi de artmaktadır. Stokiyometrinin 2,25 ve 2,5 katı için yapılan deneylerde 45 dk liçin ardından Fe çözünme verimi artmaktadır. 60 dk bir liç işleminden sonra ulaşılan Fe çözünme verimleri sırasıyla % 100'e ulaşmıştır. Stokiyometrinin 2 katı için yapılan deneyde ise 60 dk liçten sonra Fe çözünme verimi % 98,96'dır.

ii) 1 dk liçin sonunda Fe çözünme verimi ortalama % 61 civarındadır. Elde edilen bu çözünme değerinin değirmende meydana gelen Fe çözünmesini yansıttığını söyleyebiliriz. 5 dk liç işleminin sonucunda ulaşılan Fe çözünme verimleri çözeltideki Cl_2 konsantrasyonu ile artmaktadır. Her bir syokiyometrik oran için elde edilen Fe çözünme verimi sırasıyla 64,86; 69,54; 86,45 ve 94,45'dir.

Diğer parametrelerin incelenmesi için stokiyometrinin 2 katı seçilmiştir.

7.3.2. Liç şartlarının belirlenmesi

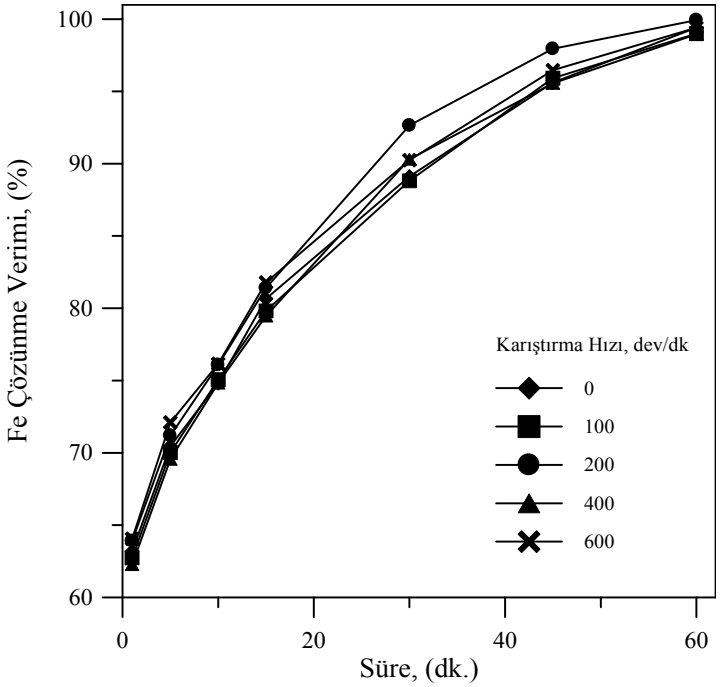
Liç şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, gezegensel değirmen şartları sabit tutulmuştur. Değirmen şartları, 300 dev/dk dönüş hızı, 11:1 bilye-partikül oranı, stokiyometrinin 2 katı toz Cl_2'un 1,5 katı ile 5 g FeS_2 (% 39 öğütme hücresi doluluk oranı), 60 dakika öğütme süresi ile 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır.

7.3.2.1. Karıştırma hızının etkisi deneyleri

Karıştırma hızının FeS_2'den Fe çözünmesine olan etkisini araştırmak amacıyla, 50 ºC sıcaklığında, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında ve stokiyometrinin 0,5 katı toz Cl_2 ile hazırlanan çözeltide liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 0, 100, 200, 400 ve 600 dev/dk karıştırma hızı aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4 ve Şekil 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Karıştırma hızının demir çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Fe Çözünme Verimi, (%)				
	0	100	200	400	600
1	63,18	62,73	63,89	62,26	64,05
5	70,46	70,01	71,18	69,54	72,10
10	74,82	75,06	76,08	74,82	76,16
15	80,65	79,81	81,40	79,45	81,78
30	89,11	88,81	92,65	90,31	90,24
45	95,61	95,92	97,95	95,56	96,47
60	99,42	99,00	99,96	98,96	99,42



Şekil 7.3. Karıştırma hızının demir çözünmesine etkisi.

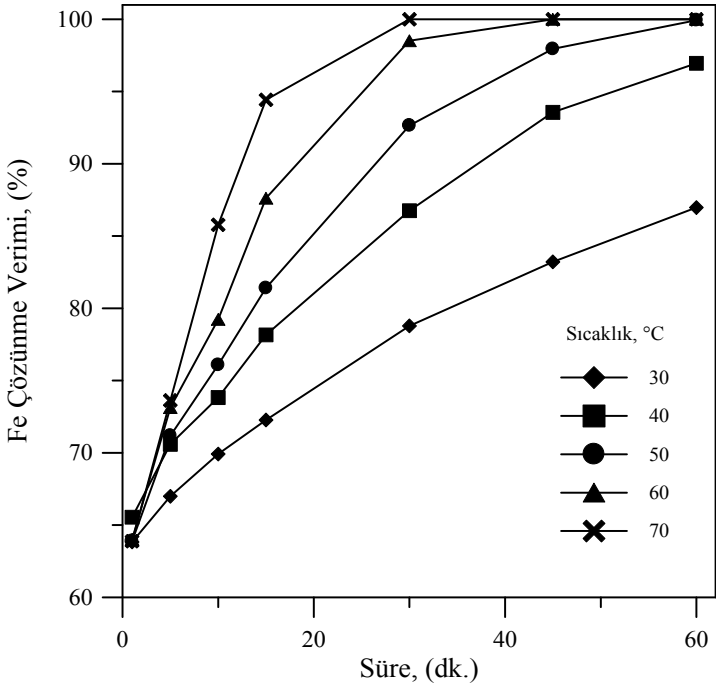
Çizelge 7.4 ve Şekil 7.3 incelendiğinde FeS_2'den Fe çözündürülmesinin karıştırma hızından bağımsız olduğu görülmektedir. 60 dk liç deneyinin sonucunda, 100; 200; 400 ve 600 dev/dk karıştırma hızları için elde edilen Fe çözüme verimleri sırasıyla % 99,42; 99,00; 99,96; 98,96 ve 99,42'dir. Diğer liç şartlarının belirlenmesinde ve liç çözeltisinin homojenliğini sağlamak amacıyla 200 dev/dk karıştırma hızı seçilmiştir.

7.3.2.2. Sıcaklığın etkisi deneyleri

30 - 70 °C aralığında sıcaklığın Fe çözünmesine etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında ve 5/500 g/ml katı/sıvı oranında deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.5 ve Şekil 7.4'de verilmiştir.

Çizelge 7.5. Sıcaklığın demir çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Fe Çözünme Verimi, (%)				
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
1	63,83	65,54	63,89	64,01	63,88
5	66,99	70,59	71,18	73,13	73,62
10	69,91	73,82	76,08	79,23	85,77
15	72,27	78,15	81,40	87,61	94,43
30	78,78	86,75	92,65	98,52	100
45	83,21	93,56	97,95	100	100
60	86,97	96,96	99,96	100	100



Şekil 7.4. Sıcaklığın demir çözünmesine etkisi.

Çizelge 7.5 ve Şekil 7.4'ün incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür;

i) 60 dk bir liç işleminin ardından, 30 ve 40 °C sıcaklık için Fe çözünme hızı zamanla artan bir hızda artmaktadır. 50 °C'de ise ilk 30 dk da çözünme hızı artan bir hızda, 30 dk üzerindeki liç sürelerinde ise çözünme hızı

yavaşlayarak azalan bir hızda artmaktadır. 30 - 50 °C sıcaklık aralığında Fe çözünme verimi % 86,97 ve 99,96'dır.

ii) 60 - 70 °C'de Fe çözünme hızı ilk 15 dk artan bir hızda, 15 dk sonra ise azalan bir hızda artmaktadır. 60 °C için % 100 çözünme verimine 45 dk liç süresinde, 70 °C'de ise 30 dk sonunda ulaşılmıştır.

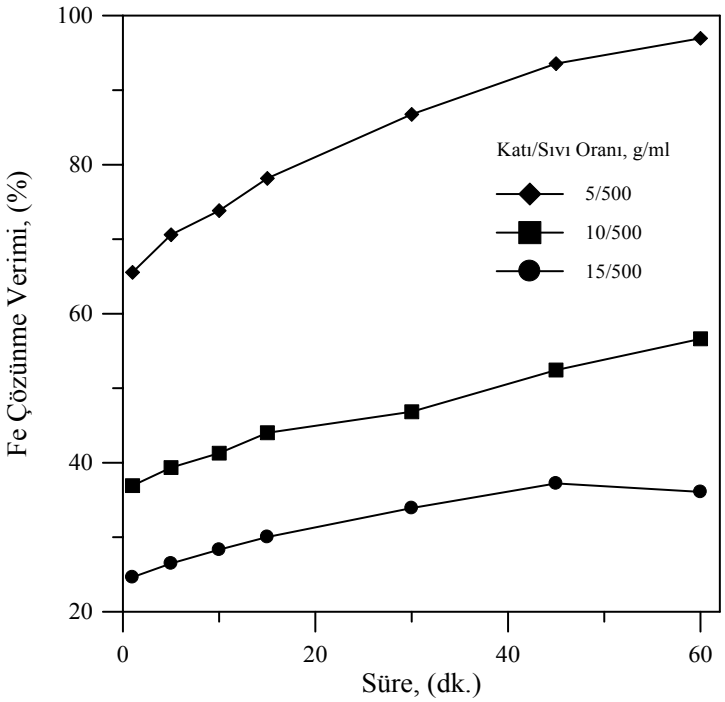
Yapılacak olan diğer liç deneylerinde sıcaklık 40 °C olarak seçilmiştir. 40°C seçilmesinin nedeni, yapılan kinetik incelemede 50 °C göre korelasyon katsayısını daha uygun olduğu (0,999 ve 0,996) ve Fe çözünme verimlerinin birbirine yakın olmasından (% 94,96 ve 99,96) dolayı seçilmiştir.

7.3.2.3. Katı/sıvı oranının etkisi deneyleri

Katı/sıvı oranının etkisini araştırmak amacı ile 200 dev/dk karıştırma hızında, 40 °C sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. 80 ml değirmen hacmi göz önünde tutularak deneyler, 5/500; 10/500 ve 15/500 g/ml katı/sıvı oranlarında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.6 ve Şekil 7.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.6. Katı/sıvı oranının demir çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Fe Çözünme Verimi, (%)		
	5/500 g/ml	10/500 g/ml	15/500 g/ml
1	65,54	36,91	24,62
5	70,59	39,34	26,48
10	73,82	41,28	28,32
15	78,15	44,01	30,02
30	86,75	46,84	33,90
45	93,56	52,44	37,21
60	96,96	56,62	36,07



Şekil 7.5. Katı/sıvı oranının demir çözünmesine etkisi.

Çizelge 7.6 ve Şekil 7.5'in incelenmesinden anlaşılacağı gibi, katı/sıvı oranı arttıkça Fe çözünmesi azalmaktadır. 60 dk bir liç işlemi sonunda 5/500 g/ml katı/sıvı oranında elde edilen Fe çözünmesi % 96,96 iken 15/500 g/ml katı/sıvı oranında bu değer % 36,07'dir. Diğer deney şartlarının belirlenmesi için 5/500 g/ml katı/sıvı oranı seçilmiştir.

7.3.3. Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi

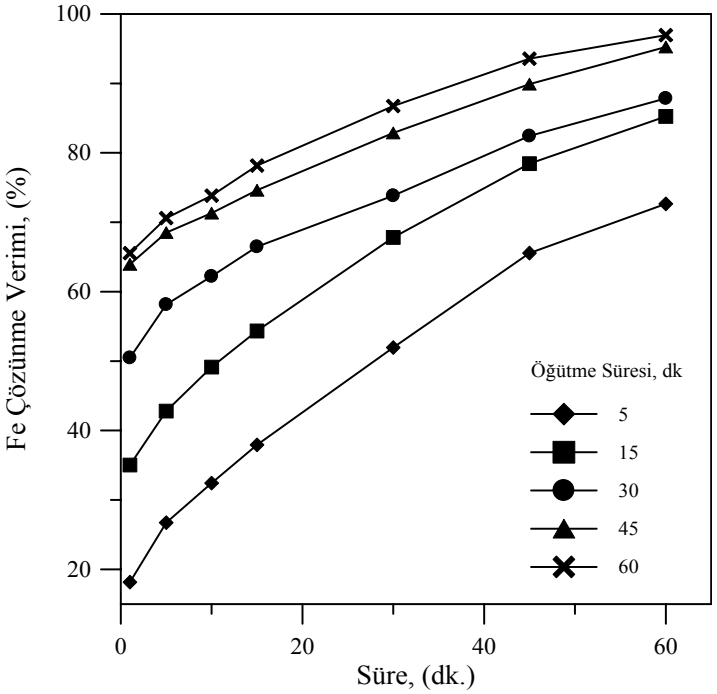
Gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, yukarıda belirlenen liç şartları sabit tutulmuştur. 200 dev/dk karıştırma hızı, 40 °C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında ve stokiyometrinin 0,5 katı toz Cl_2 ile hazırlanmış çözeltiyle liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2, 5 g FeS_2 (% 39 öğütme hücresi doluluk oranı) ve 10 ml distile su ilave edilerek yaş öğütme yapılmıştır.

7.3.3.1. Gezegensel değirmen öğütme süresinin etkisi deneyleri

300 dev/dk dönüş hızı, 11:1 bilye-partikül oranı ve % 39 öğütme hücresi doluluk oranında 15, 30, 60, 90 ve 120 dk öğütme süreleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Amaç, gezegensel değirmen öğütme süresinin Fe çözünme hızına etkisini araştırmaktır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.7 ve Şekil 7.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 7.7. Gezegensel değirmen öğütme süresinin demir çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Fe Çözünme Verimi, (%)				
	5 dk.	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.
1	18,15	35,02	50,47	63,92	65,54
5	26,71	42,79	58,15	68,51	70,59
10	32,41	49,13	62,21	71,30	73,82
15	37,93	54,33	66,46	74,60	78,15
30	51,94	67,81	73,83	82,86	86,75
45	65,56	78,44	82,42	89,91	93,56
60	72,64	85,25	87,86	95,25	96,96



Şekil 7.6. Gezegensel değirmen öğütme süresinin demir çözünmesine etkisi.

Çizelge 7.7 ve Şekil 7.6'nın incelenmesinden,

i) Artan öğütme süresi ile Fe çözünme hızı da artan bir hızda artmaktadır. 60 dk bir liç deneyinin sonucunda, 45 ve 60 dk öğütme süreleri için elde edilen Fe çözünme verimi değerleri birbirlerine yakın ve sırasıyla % 95,25 ve 96,96'dır.
ii) 5 dk öğütme süresinde elde edilen Fe çözünme verimi diğer değirmen dönüş sürelerinde elde dilen Fe çözünmesine göre daha yavaş olduğu Şekil 7.6'dan görülmektedir.

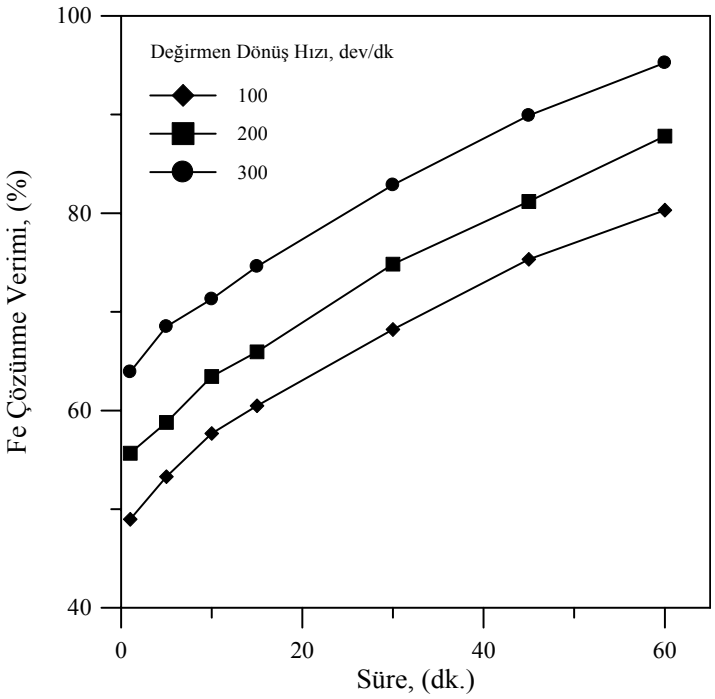
Diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için 45 dk öğütme süresi seçilmiştir.

7.3.3.2. Gezegensel değirmen dönüş hızının etkisi deneyleri

100, 200 ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızlarında, 11:1 bilye-partikül oranı, % 39 öğütme hücresi doluluk oranı ve 45 dk öğütme süresi şartlarında deneyler yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.18 ve Şekil 7.7'de verilmiştir.

Çizelge 7.8. Gezegensel değirmen dönüş hızının demir çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Fe Çözünme Verimi, (%)		
	100 dev/dak	200 dev/dak	300 dev/dak
1	48,97	55,67	63,92
5	53,29	58,79	68,51
10	57,67	63,45	71,30
15	60,48	65,95	74,60
30	68,21	74,84	82,86
45	75,32	81,19	89,91
60	80,31	87,81	95,25



Şekil 7.7. Gezegensel değirmen dönüş hızının demir çözünmesine etkisi.

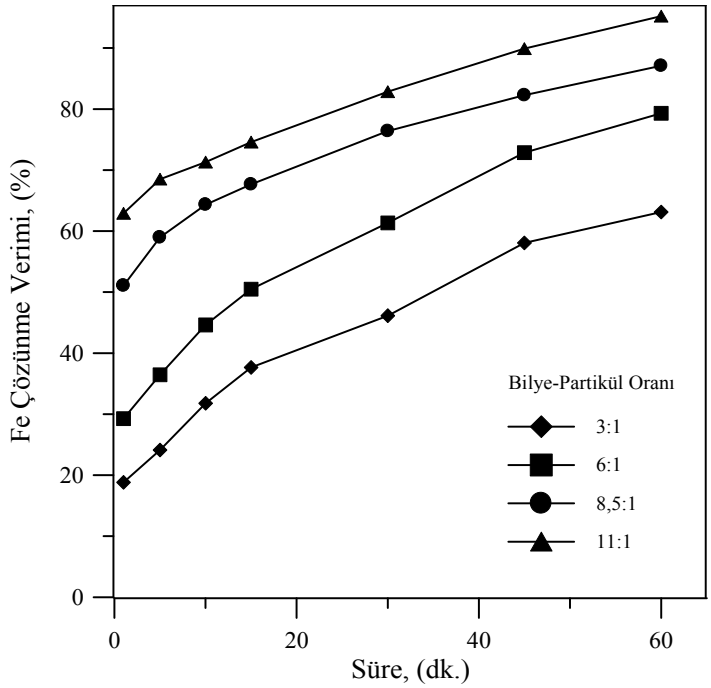
Çizelge 7.8 ve Şekil 7.7'nin incelenmesinden anlaşılacağı gibi, artan değirmen dönüş hızı ile Fe çözünme hızının da arttığı görülmektedir. Örneğin 60 dk liç deneyinin ardından elde edilen Fe çözünme verimi değerleri 100, 200 ve 300 dev/dk için sırasıyla % 80,31; 87,81 ve 95,25'dir. Diğer şartların tespiti için yapılan deneylerde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı seçilmiştir.

7.3.3.3. Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri

Gezegensel değirmen bilye - partikül oranının etkisi deneyleri 3:1; 6:1; 8,5:1 ve 11:1 oranlarında; 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, % 39 öğütme hücresi doluluk oranı ve 45 dk öğütme süresi şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.9 ve Şekil 7.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.9. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının demir çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Fe Çözünme verimi, (%)			
	3:1	6:1	8,5:1	11:1
1	18,81	29,25	51,06	63,92
5	24,12	36,43	58,96	68,51
10	31,78	44,62	64,34	71,30
15	37,65	50,48	67,65	74,60
30	46,13	61,33	76,41	82,86
45	58,04	72,85	82,28	89,91
60	63,13	79,32	87,12	95,25



Şekil 7.8. Gezegensel değirmen bilye-partikül oranının demir çözünmesine etkisi.

Çizelge 7.9 ve Şekil 7.8 incelendiğinde, artan bilye miktarı ile Fe çözünme verimi de artmaktadır. 8,5:1 ve 11:1 bilye - partikül oranlarında ilk 5 dk liç süresi için Fe çözünmesi hızlı gerçekleşmiştir. 5 dk üzerinde ise çözünme veriminde yavaşlama görünse de artarak devam etmektedir. 11:1 bilye - partikül oranı diğer gezegensel değirmen şartlarının belirlenmesi için seçilmiştir.

7.3.3.4. Gezegensel değirmen hücresi doluluk oranının etkisi deneyleri

Değirmende kullanılan 30 adet bilyenin hacmi 17,20 ml olarak hesaplanmıştır. Öğütme hücresi doluluk oranının etkisini araştırmak amacıyla, 5 g FeS_2 ve stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2 (3,89 g) oranı sabit tutularak 80 ml zirkonyum oksit öğütme hücresine beslenen toplam malzeme miktarı oranı değiştirilmemiştir. Kullanılan malzeme miktarı ve hacimleri Çizelge 7.10'da verilmiştir. Liç deneylerinde kullanılan ve stokiyomerinin 0,5 katı toz Cl_2 ile hazırlanan çözeltide artan FeS_2 konsantresi oranınca arttırılmıştır. ZnS'nin toz Cl_2 ile çözündürülmesinde aşırı miktarda toz Cl_2'un değirmene beslenmesi sonucunda Cl_2 gazı çıkışı gerçekleşeceği görüldüğünden, 5,58 g toz Cl_2 miktarının altında deneyler gerçekleştirilmişti. Burada da Cl_2 gazı çıkışından endişe edildiği için deneyler 5,58 g toz Cl_2 miktarının altında yapılmıştır.

Çizelge 7.10. Gezegensel değirmene beslenen malzeme miktarı ve hacimleri.

FeS_2	2,5 g	5 g	6 g	7 g
Cl_2	1,99g	3,89 g	4,78 g	5,57 g
$FeS_2 + Cl_2$	1,78 ml	3,56 ml	4,28 ml	4,99 ml
Distile su	5 ml	10 ml	12 ml	14 ml

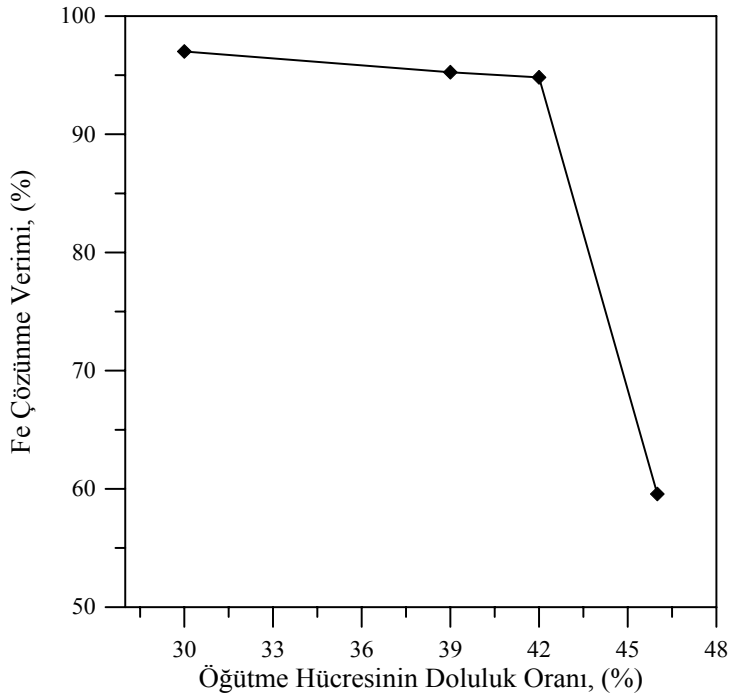
(FeS_2 ve Cl_2 yoğunluğu sırasıyla 4,93 ve 1,56 g/cm^3)

Değirmene beslenen toplam malzeme hacmi ile bilye hacmi, toplam öğütme hücresi hacmine oranlandığında yaklaşık olarak % 30, 39, 42 ve 45 olarak bulunmuştur. 300 dev/dk dönüş hızı, 11:1 bilye-partikül oranı ve 45 dk öğütme süresi şartlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 7.11'de verilmiştir.

Çizelge 7.11. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının demir çözünmesine etkisi.

Süre (dk.)	Fe Çözünme verimi, (%)			
	% 30	% 39	% 42	% 45
1	64,33	63,92	61,08	46,19
5	69,96	68,51	67,05	47,58
10	74,47	71,30	70,13	48,40
15	78,90	74,60	74,63	49,82
30	87,15	82,86	84,23	53,11
45	93,33	89,91	90,64	56,97
60	97,01	95,25	94,82	59,56

60 dk liç süresi için elde edilen Fe çözünme verimi değerlerine karşılık öğütme hücresi doluluk oranı grafiği çizilmiş ve Şekil 7.9'da gösterilmiştir.



Şekil 7.9. Gezegensel değirmen öğütme hücresi doluluk oranının demir çözünmesine etkisi.

Çizelge 7.11 ve Şekil 7.9 incelendiğinde anlaşılacağı gibi,

i) 1 dk liç süresi için % 30 - 42 değirmen şarj oranlarında Fe çözünme verimi ortalama % 63 civarındadır. % 45 şarj oranında ise % 46,19'dur. 1 dk liç işleminden sonra elde edilen Fe çözünme verimlerindeki düşüşten % 45 öğütme hücresi doluluk oranında etkin bir öğütme gerçekleşmediği anlaşılmaktadır.
ii) 60 dk liç süresinin ardından % 45 şarj oranında Fe çözünmesi % 59,56 iken diğer şarj oranlarında Fe çözünmesi ortalama % 95 civarındadır. 60 dk liç süresinde de Fe çözünme veriminin düşük olması değirmen içerisinde bilyeler ile öğütülecek malzemenin aşırılığı yüzünden, uygun olarak hareket edemediğinden, öğütme tam olarak yapılamamıştır.

En uygun değer olarak % 42 öğütme hücresi doluluk oranı seçilmiştir.

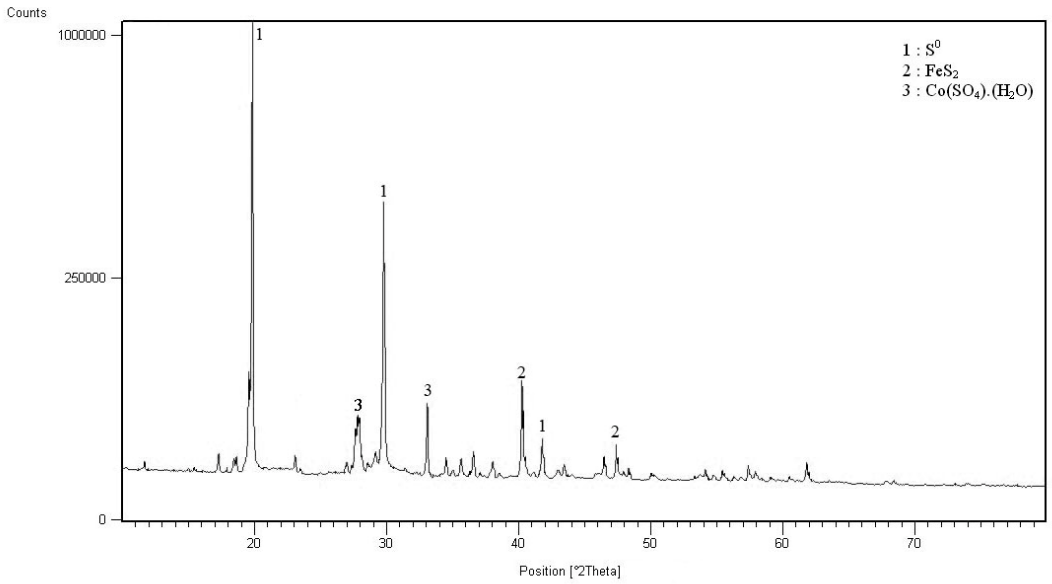
7.3.4. FeS_2'nin çözünmesi

Hidrometalurjide yıllardan beri çeşitli klorürlü çözeltiler kullanılmakta ve sülfürlü minarelerin kazanılması gerçekleştirilmektedir. Bölüm 4.4.3'de sülfürlü minerallerin klorürlü ortamda çözündürülmesine yönelik geçmiş çalışmalara ait bilgi verilmiştir. Ekinci ve ark. (1998) doygun klorür çözeltisinde sfalerit ve piritin çözünme kinetiğini çalışmışlardır. Pirit çözünmesinin tane boyutu ile ters, karıştırma hızı ve gaz akış hızı ile doğru orantılı olarak arttığını bulmuşlardır.

Bouffard ve ark. (2006) asidik ferrik sülfatlı ortamda pirit - markazit konsantresinden pirit oksidasyonunu çalışmışlardır. Antonijevic ve ark. (1997) sülfürik asitli ortamda hidrojen peroksit ile pirit liçini çalışmışlardır. Fe çözünmesinin karıştırma hızı, sıcaklık, tane boyutu, hidrojen peroksit ve sülfürik asit konsantrasyonu ile nasıl etkilendiğini araştırmışlardır. Liç hızının artan karıştırma hızı ve sülfürik asit konsantrasyonu ile arttığını bulmuşlardır. Hu Long ve David (2004) oksijen basıncı altında ve sülfürik asitli ortamda piritin çözünme kinetiğini çalışmışlardır. Sıcaklık (170 - 230 °C), tane boyutu (49 - 125 μm), karıştırma hızı (650 - 950 dev/dk), oksijen basıncı (345 - 1035 kPa) ve katı/sıvı oranı (1 - 20 g/L)

aralıklarında deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Zamanla oluşan elementel kükürt tabakasından reaktif geçişinin yavaşladığını ve pasivizasyonun meydana geldiğini bulmuşlardır.

FeS_2 ile toz klor liçinde 45 dk öğütme süresinde, 300 dev/dk değirmen dönüş hızında, 11:1 bilye - partikül oranında ve % 39 öğütme hücresi doluluk oranında ve 200 dev/dk karıştırma hızı, 40 °C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında 60 dk'lık bir liç işleminden sonra elde edilen keke XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.10'da verilmiştir.



Şekil 7.10. 60 dk'lık liç işleminden sonra elde edilen kekin XRD analizi sonuçları.

Şekil 7.10'dan da görüleceği gibi kek, başlıca elementel kükürt ve az miktarda da FeS_2 ve $Co(SO_4).(H_2O)$ içermektedir. FeS_2 konsantresinin içerisinde az miktarda bulunan Co, reaksiyon sonucunda ortamdaki SO_4^{-2} ile tepkimeye girerek baskın hale geldiği anlaşılmaktadır. XRD sonuçlarına göre reaksiyon eşitlik (7.1)' e göre ilerlediği düşünülmektedir.

$$FeS_{2(k)} + 3/2Cl_{2(aq)} \rightarrow FeCl_{3(aq)} + 2S^0_{(k)} \qquad (7.1)$$

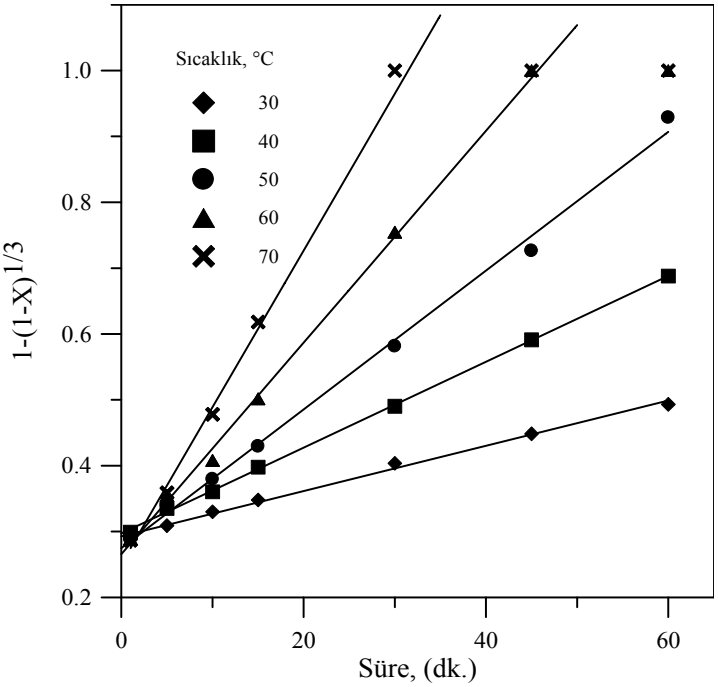
7.3.5. Çözünme kinetiği

Bölüm 3.3'de verilen çözünme kinetik modelleri, sıcaklığın Fe çözünmesine olan etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlara uygulanmış ve çözünmenin kimyasal reaksiyon modeline uyduğu bulunmuştur. Bu modele ait olan denklem Bölüm 4.3.4'de verilmiştir.

Pirit konsantresi için her bir sıcaklıkta kimyasal reaksiyon kontrollü durumlar için elde edilen model grafiği ve çözünme modeli için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.12 ve Şekil 7.11'de verilmiştir.

Çizelge 7.12. Sıcaklığın demir çözünmesine etkisi : Kinetik model ve kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

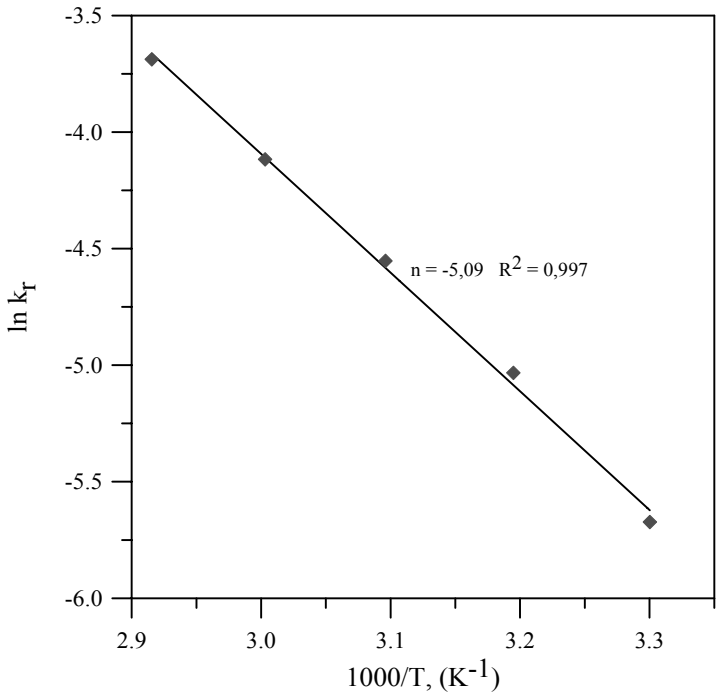
Sıcaklığın Etkisi (°C)	Kimyasal Model $(1-(1-X)^{1/3})$	
	Hız Sabiti $(k_r)x10^{-2}$	Korelasyon Katsayısı (R^2)
30	0,343	0,995
40	0,652	0,999
50	1,054	0,997
60	1,629	0,998
70	2,503	0,998



Şekil 7.11. Sıcaklığın demir çözünmesine etkisi: Kimyasal reaksiyon modeli.

Bu çalışma için elde edilen Arrhenius grafiği Şekil 7.12'de verilmiştir. 30 - 70 °C sıcaklık aralığında elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 42,33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çözünme kinetiğinin kimyasal reaksiyon veya difüzyon ile kontrol edildiği sistemler için Ea'nın uygun olduğu değerler Bölüm 4.3.4'de verilmiştir. Hesaplanan bu değerin (42,33 kJ/mol) kimyasal reaksiyon ile kontrol edilen sistemler için uygun olduğu görülmektedir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından farklı çözeltiler içerisinde piritin çözündürülmesi ile aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve bu çalışmalardan bazılarına ait aktivasyon enerjileri verilmiştir. Antonijevic ve ark. (1997) yapılan kinetik incelemede çözünmenin küçülen çekirdek modeline uyduğunu ve yüzey kontrollü olarak gerçekleştiğini bulmuşlardır. Aktivasyon enerjisini 68 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Ekinci ve ark. (1998) 12 - 20 °C aralığında pirit çözünmesinin arttığını ve Ea : 43,28 kJ/mol iken 30 - 60 °C aralığında çözünmenin yavaşladığını ve Ea : 8,37 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Hu Long ve David (2004) yaptıkları kinetik incelemede çözünmenin difüzyon ile kontrol edildiğini ve Ea : 33,2 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Boufford ve ark (2006) asidik ferrik sülfatlı ortamda aktivasyon enerjisini 83 kJ/mol olarak bulmuşlardır.



Şekil 7.12. Arrhenius grafiği.

7.3.6. Farklı öğütme koşullarının demir çözünme hızına etkisi

Bu çalışmada toz klor kullanılarak piritin mekanokimyasal yöntemle, çözündürülebileceği ortaya konmuştur. Piritin daha önce çeşitli reaktifler kullanılarak yapılmış olan liç çalışmaları Bölüm 7.4'de bahseilmiştir.

Literatürde yer alan piritin mekanik aktivasyon çalışmaları ise, Huiping Hu ve ark. (2004) mekanik olarak aktive edilmiş sfalerit ve pirit liçinin atmosferik öğütmeye etkisini araştırmışlardır. Deneylerde gezegensel değirmen kullanılarak mekanik aktivasyon yapılmışlardır. Aktive edilmiş piritten 2,5 g alarak HNO_3 ve H_2SO_4 ortamda liç işlemi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak atmosferik ortamda mekanik aktivasyon yapılan piritten metal kazanımını gerçekleştirmişlerdir.

Baláž ve Brianin (1993), mekanik aktivasyon yapılmış piritin reaktifliğini çalışmışlardır. 748 - 834 K sıcaklık aralığında piritin çözündürülmesini argonlu ortamda gerçekleştirmişlerdir. Çözünmenin, $FeS_{2(s)} \rightarrow FeS_{(s)} + S_{(g)}$ denklemine göre ilerlediğini söylemişlerdir. Gezegensel değirmende piritin aktive edilmesiyle tepkimenin daha hızlı meydana geldiğini saptamışlardır. Böylece reaksiyonun oluşan

pirit yüzeyine duyarlı olduğunu ve artan yüzey alanı ile bozunmanın arttığını bildirmişlerdir.

Huiping Hu ve ark. (2007) mekanik aktive edilen pirit, galen, sfalerit ve molibdenitin yüzey değişimlerinin mekanik aktivasyon ile nasıl etkilendiğini araştırmışlardır. Yapmış oldukları deneylerde öğütme ile yüzey değişiminin tespiti için XRD, tane boyutu ve elektron mikroskobu analizleri yapmışlardır. Yapılan analizlerin sonucunda kırılabilir yüzeye sahip olan sülfürlü minerallerin (pirit, galen ve molibdenit) aktive olduğunu bulmuşlardır. Kırılgan yüzeye sahip olmayan sfaleritin ise öğütmeye karşı daha stabil olduğunu bulmuşlardır.

Pourghahramani ve Forssberg (2007a) izotermel olmayan yöntemle hidrojen gazı etkisinde hematit konsantresinin mekanik aktivasyon edilebilirliğini araştırmışlardır. Çalışmaları titreşimli ve gezegensel değirmen kullanarak yapmışlardır. Mekanik aktive edilen konsantreye termal analiz (STA), XRD, elektron mikroskobu ve lazer kırınım analizleri yapılarak hangi değirmenin daha etkin bir aktivasyon gösterdiğini tespit etmeye çalışmışlardır. Deneylerde hematitin demire dönüşümünü $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe^{+2}$ olarak bulmuşlardır. Titreşimli değirmenden alınan konsantreden demir üretimi 421 ºC de oluşurken gezegensel değirmende ise 330 ºC de olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca gezegensel değirmenin konsantre üzerine uyguladığı stres 4300 kJ/kg olarak bulmuşlardır.

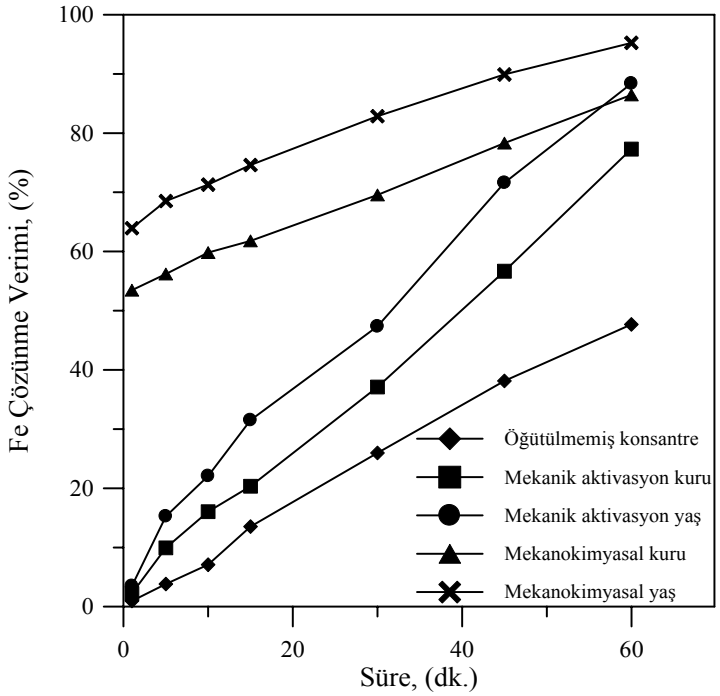
Bu çalışmalara karşılık klorürlü bir reaktifle piritin mekanokimyasal yöntemle kazanılmasına yönelik bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Bu bölümde, FeS_2'den Fe çözünme hızının farklı öğütme koşullarında nasıl etkilendiği konusunda bir değerlendirme yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, öğütmenin etkin olarak gerçekleştiği ortamı tespit etmek ve mekanik aktivasyonun mu veya mekanokimyasal öğütmenin mi daha etkin olduğunu saptamaktır. Mekanik aktivasyon deneylerinde, değirmen tarafından öğütülen malzemeye aktarılan stresin aynı kalması için, mekanokimyasal öğütmede kullanılan 8,89 g (5g FeS_2 + 3,89 g toz Cl_2) malzeme değirmene FeS_2 konsantresi olarak beslenmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen optimum koşullara göre deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 7.13 ve Şekil 7.13'de verilmiştir. Orijinal konsantre ve mekanik aktivasyon yapılan deneylerde liç işlemi, mekanokimyasal aktivasyonda gezegensel değirmene

beslenen reaktif ile liç deneyinde kullanılan reaktif bir araya getirilerek çözelti hazırlanmış ve deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.13. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında demir çözünme hızının belirlenmesi.

Süre (dk.)	Fe Çözünme Verimi, (%)				
	Kon.	Mekanik aktivasyon kuru	Mekanik aktivasyon yaş	Mekanokimyasal kuru	Mekanokimyasal yaş
1	0,94	2,21	3,49	53,46	63,92
5	3,81	9,93	15,26	56,19	68,51
10	7,08	16,04	22,06	59,81	71,30
15	13,53	20,34	31,51	61,79	74,60
30	25,96	37,10	47,35	69,54	82,86
45	38,12	56,66	71,61	78,31	89,91
60	47,68	77,31	88,39	86,45	95,25



Şekil 7.13. Orijinal konsantrede ve farklı öğütme koşullarında demir çözünme hızının belirlenmesi.

Çizelge 7.13 ve Şekil 7.13'den de anlaşılabileceği gibi, Fe çözünme hızı zamanla artan bir hızda artmaktadır. Orijinal FeS_2 konsantresi ile yapılan deneyde FeS_2'den Fe çözünmesi % 47,68 olarak gerçekleşmiştir.

Mekanik aktivasyon deneylerinde, değirmende öğütme sadece FeS_2 konsantresi ile gerçekleştirildiğinden ilk andaki çözünme verimi değerleri mekanokimyasal yönteme göre düşüktür. Aktive edilen konsantre zamanla Cl_2 çözeltisi ile tepkimeye girmiş ve kuru öğütme için % 77,31 Fe çözünme verimine ulaşılırken yaş öğütme için % 88,39 verim değerine ulaşılmıştır. Ulaşılan Fe çözünme verimi değerlerinden yaş öğütmenin kuruya göre daha etkin olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca gezegensel değirmende yapılan yaş öğütmenin kuru öğütmeye göre daha etkin olduğunu her bir deney için 60 dk liç deney sürelerinde elde edilen Fe çözünme veriminden anlaşılabilmektedir.

Mekanokimyasal yöntemle Fe kazanımında ilk dakikadan itibaren yüksek Fe çözünme verimine ulaşılmıştır. Fakat 60 dk'nın sonunda mekanik aktivasyon yaş öğütmenin mekanokimyasal kuru yönteme göre yaklaşık aynı Fe verimine ulaşmış ve sırasıyla % 88,39 ve 86,45 olarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal yöntem kendi öğütme şartlarında (kuru - yaş) birbirleri ile kıyaslandığında, mekanokimyasal yöntemin daha efektif olduğu görülmektedir.

7.7. Bölüm Sonuçları

Toz Cl_2 kullanılarak FeS_2 konsantresinin mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) Farklı stokiyometrik oranlarda 5 g FeS_2 konsantresi toz Cl_2 ile öğütmeye tabi tutulmuş ve stokiyometrinin 1,5 katı olan toz Cl_2 miktarı ile % 64,15 Fe çözünme verimine ulaşılmıştır. Gezegensel değirmende gerçekleştirilen öğütmenin ardından stokiyometrinin 0,5 katı toz Cl_2 ile hazırlanan çözelti ile liç deneyi yapılmıştır. Değirmen ve liç işlemlerinde kullanılan toplam toz Cl_2 miktarı stokiyometrinin 2 katı olup % 98,96 Fe çözünme verimine ulaşılmıştır.

ii) Optimum liç şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerin sonucunda Fe çözünmesinin karıştırma hızından bağımsız, sıcaklıkla doğru orantılı ve katı/sıvı oranı ile ters orantılı olduğu bulunmuştur.

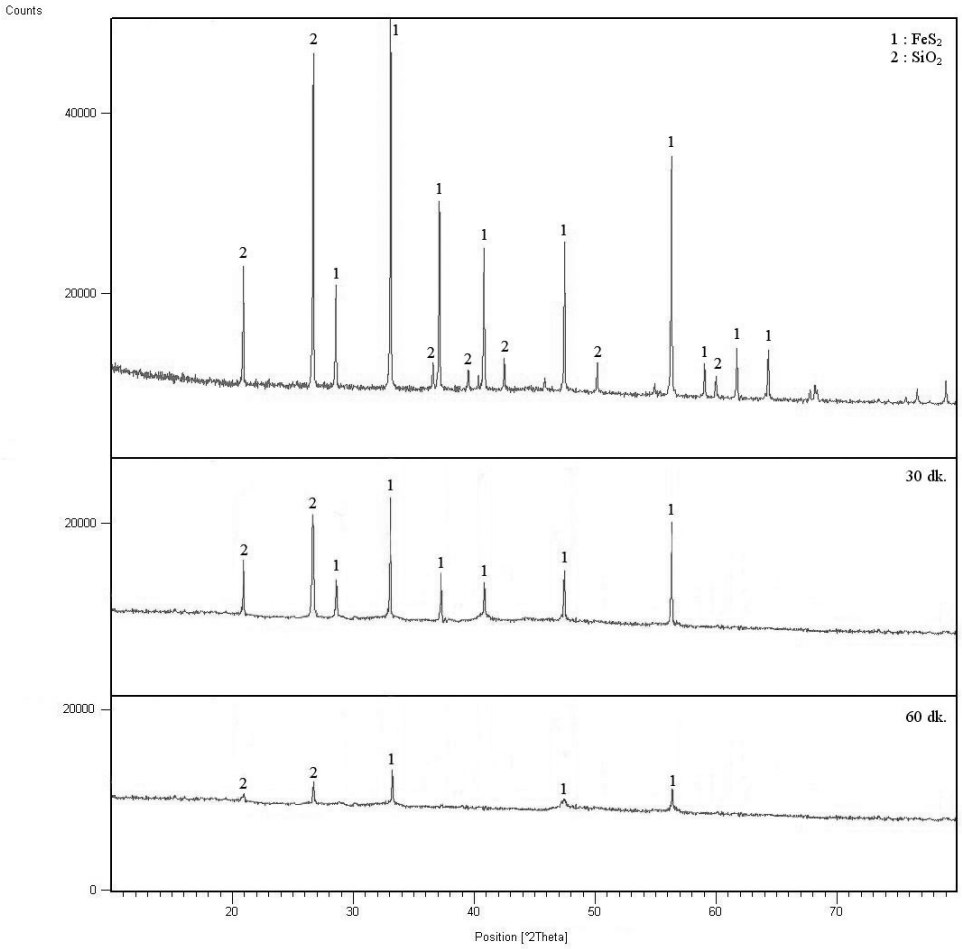
iii) Gezegensel değirmen şartlarından Fe çözünmesi artan öğütme süresi ve değirmen hızı ile artarken azalan bilye-partikül oranı ile azaldığı bulunmuştur. % 94,82 Fe çözünme verimine 45 dk öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 11:1 bilye-partikül oranı ve % 42 öğütme hücresi doluluk oranı ile ulaşılmıştır.

iv) Yapılan kinetik inceleme sonucunda çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği bulunmuştur. 30 - 70 ºC sıcaklık aralığında hesaplanan aktivasyon enerji değeri 42,33 kJ/mol dür.

v) Mekanokimyasal yöntem ve mekanik aktivasyon kıyaslanmış, mekanokimyasal yöntem ile ulaşılan Fe çözünme veriminin daha etkin olduğu bulunmuştur. Kuru ve yaş öğütme kıyaslandığında yaş öğütmenin daha efektif olduğu saptanmıştır.

vi) Gezegensel değirmen ile öğütülen FeS_2 konsantresi ve Cl_2'un üzerine aktarılan mekanik enerji 24324,09 J/kg olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer başka bir değirmen tarafından FeS_2 konsantresi ve Cl_2'un üzerine aktarıldığında Fe çözünmesinin gerçekleşeceğini göstermektedir.

Gezegensel değirmene beslenen FeS_2 konsantresinin (10 g ve tane boyutu < 300 μm) aktive olup olmadığını araştırmak amacıyla, Bölüm 6.2'de verilen gezegensel değirmende 30 adet 10 mm çapında zirkonyum oksit bilyeler ve zirkonyum oksit öğütme hücresinde 30 ve 60 dk öğütme süresi ve 300 dev/dk değirmen dönüş hızı ile öğütme gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi sırasında öğütmenin daha etkin olması için 10 ml distile su ilavesi yapılmıştır. Gezegensel değirmen tarafından FeS_2 konsantresine aktarılan stres enerjisi diğer $CuFeS_2$, ZnS ve PbS konsantreleri için aktarılan enerji değeri ile aynıdır (34961,82 J/kg). FeS_2 konsantresi ile 30 ve 60 dk aktive edilmiş FeS_2 konsantrelerine XRD analizleri yapılmış ve bu numunelere ait olan X-ray eğrileri tek bir grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak Şekil 7.14'de verilmiştir.

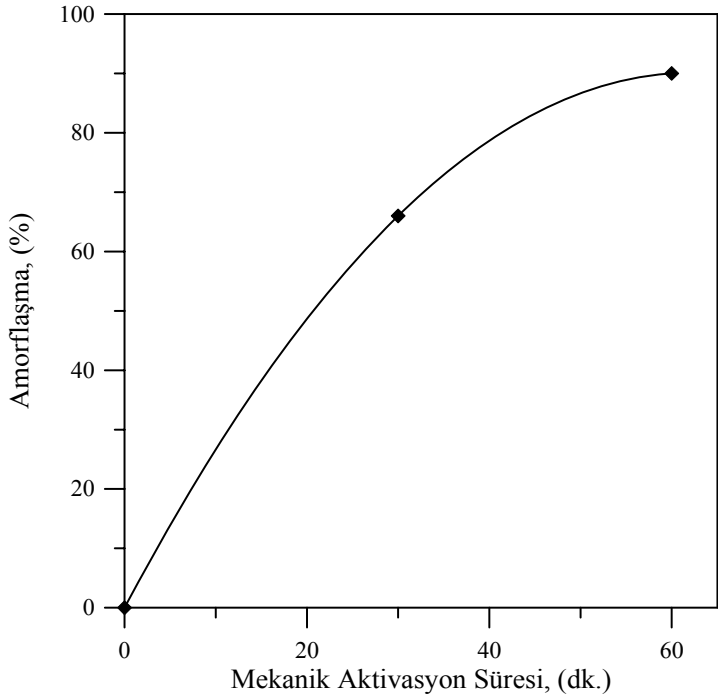


Şekil 7.14. FeS_2 konsantresi ile 30 ve 60 dk. mekanik aktivasyon yapılan numunelerin XRD analizleri.

Şekil 7.14'de aktive edilmiş ve aktive edilmemiş FeS_2 konsantresine ait olan difraksiyon pikleri karşılaştırıldığında, zaman ile bütün difraksiyon piklerinde kısalma meydana gelmiştir. Piklerin boylarında meydana gelen azalmanın nedeni, FeS_2 konsantresine gezegensel değirmenden aktarılan mekanik enerji ile FeS_2 de yapısal düzensizliklerin ve amorflaşmanın meydana gelmesidir. Mekanik aktive sonucunda oluşan amorflaşmanın derecesi Bölüm 4.5'de verilen eşitlik (4.14) ve (4.15) ile hesaplanmıştır. Çizelge 7.14'de konsantre, 30 ve 60 dk. mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 Theta 33,09 değerine karşılık amorflaşma yüzdesi ve Şekil 7.15'de ise mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak FeS_2 konsantresinde meydana gelen amorflaşma yüzdesi verilmiştir.

Çizelge 7.14. FeS_2, 30 ve 60 dk. Mekanik aktive edilmiş konsantrenin 2 theta değerine karşılık amorflaşma yüzdesi (% A).

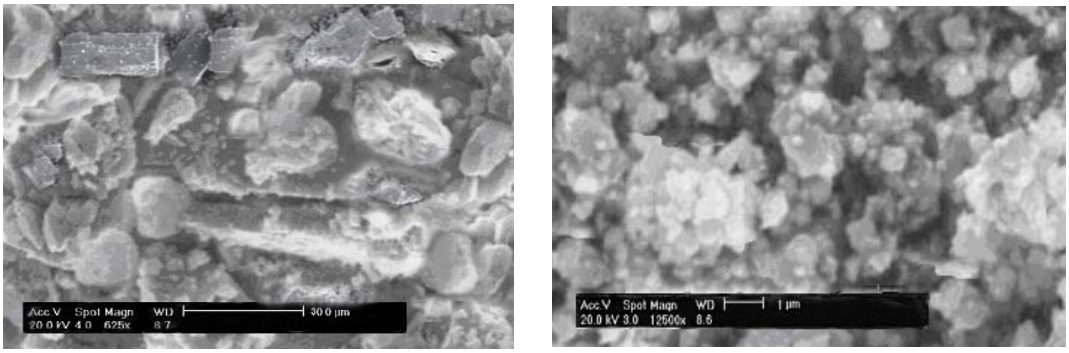
2 Theta	FeS_2 Kon.		30 dk. Mek. Aktive.			60 dk. Mek. Aktive.		
	Backg.	Alan	Backg.	Alan	% *A*	Backg.	Alan	% *A*
33,09	9441,07	4486,71	8982,72	1435,91	66	8468	386,25	90



Şekil 7.15. Mekanik aktivasyon süresine bağlı FeS_2 yapısındaki amorflaşma yüzdesi.

Çizelge 7.14'de verilen ve 2 Theta değerine karşılık gelen pik göz öne alındığında 30 dk. mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık olarak % 66'lık bir amorflaşma, 60 dk. mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık % 90'lık bir amorflaşma sağlanmıştır.

Bölüm 4.5'de marka ve modeli verilen taramalı elektron mikroskobu ile FeS_2 konsantresinin ve 60 dk aktive edilen FeS_2 konsantrenin fotoğrafları çekilmiştir. Farklı büyütmelerde çekilen fotoğraflardan tane boyutları ve yüzeyleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Konsantrelere ait olan SEM görüntüleri Şekil 7.16 a ve b'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 7.16. (a) Orijinal, (b) 60 aktive edilmiş FeS_2 konsantresinin SEM görüntüsü.

Şekil 7.16 (a) ve (b) den görülebileceği gibi, orijinal FeS_2 konsantresinin genelde 300 µm ve altında bir tane dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Mekanik aktivasyon sonucunda elde elden SEM görüntüleri incelendiğinde, tanelerin oldukça ufalandığı ve tane boyut dağılımının 1 µm civarında (pulverize hale geldiği) olduğu görülmektedir. Hatta tanelerin bir bölümünün de aglomere olmaya başladığı anlaşılmaktadır. Yapılan SEM analizlerinden ve hesaplanan amorflaşma yüzdesi sonucundan (% 90) da FeS_2 konsantresinin mekanik aktivasyonunun PbS, $CuFeS_2$ ve ZnS'ye oranla daha kolay olduğu anlaşılmaktadır.

8. SONUÇLAR

Bu çalışmada, bazı metal sülfidlerin mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi amaçlanmış ve deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Çözünmenin liç şartlarına olan etkisi birinci aşamada incelenmiştir. İkinci aşamada ise değirmen şartlarının çözünme hızına nasıl etki ettiği araştırılmıştır. Her iki çalışmada da optimum deney şartları belirlenmiştir. Ayrıca, deneylerde kullanılan sülfürlü minerallerin, değirmenden mineral yüzeyine aktarılan stres enerjisi ile mineral yüzeyinde meydana gelen değişimlerden nasıl etkilendiği hakkında bir yaklaşım yapılmaya çalışılmıştır. Bu amaçlarla gerçekleştirilen deneyler ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) Atmosferik şartlar altında, amonyum sülfat ile gezegensel değirmende öğütmeye tabi tutulan kalkopirit konsantresi, amonyaklı çözelti içerisinde kalkopiritten bakır çözünmesi % 90,40 verim değeri ile gerçekleştirilmiştir. 5 g $CuFeS_2$ ile 0,2 M $(NH_4)_2SO_4$'ün 120 dk öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 5,3:1 bilye-partikül oranı ve % 45 öğütme hücresi doluluk oranında öğütme yapılmıştır. Öğütme işleminden sonra 0,28 M $(NH_4)_2SO_4$ ile 3 M NH_4OH ile hazırlanan çözeltide 600 dev/dk karıştırma hızı, 50 °C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranı ve 9 L/dk hava miktarında liç deneyleri gerçekleştirilerek %90,40 Cu çözünme verimine ulaşılmıştır. Yapılan kinetik incelemede çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 43,56 kJ/mol hesaplanmıştır.

Kalkopirit konsantresi gezegensel değirmende stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2 ile mekanokimyasal yönteme tabi tutulmuş (60 dk öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 9,3:1 bilye-partikül oranı ve % 44 öğütme hücresi doluluk oranında) ve % 52,59 Cu çözünme verimine ulaşılmıştır. Mekanokimyasal yönteme tabi tutulan kalkopirit konsantresi, stokiyometrinin 0,75 katı ile hazırlanmış toz Cl_2 çözeltisinde liç işlemine tabi tutulmuş (200 dev/dk karıştırma hızı, 40 °C sıcaklık ve 5/500 g/ml katı/sıvı oranı) ve % 95,50 Cu çözünme verimine ulaşılmıştır. Yapılan kinetik inceleme sonucunda çözünmenin karma modele uyduğu ve aktivasyon enerjisinin de 66,27 kJ/mol olduğu bulunmuştur.

ii) Gezegensel değirmende amonyum karbonat ile sfalerit konsantresi mekanokimyasal öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütme yapılan konsantreye atmosferik şartlar altında amonyak çözeltisi içerisinde liç işlemine tabi tutulmuş ve % 71,09 Zn çözünme verimi elde edilmiştir. Elde edilen Zn çözünme verimi için 240 dk öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 6:1 bilye-partikül oranı ve % 45 öğütme hücresi doluluk oranında 2 g ZnS ve 14,10 g $(NH_4)_2CO_3$ ile öğütme yapılmıştır. ZnS'den Zn çözünme verimini artırmak için 1,5 g bakır II sülfat katalizör olarak kullanılmıştır. Kinetik inceleme sonucunda ZnS'den Zn çözünmesinin film difüzyon modeline uyduğu bulunmuştur.

Gezegensel değirmende sfalerit konsantresi stokiyometrinin 1,25 katı toz Cl_2 ile mekanokimyasal yönteme (120 dk öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 10:1 bilye-partikül oranı ve % 41 öğütme hücresi doluluk oranında) tabi tutulmuştur. Mekanokimyasal yöntemin ardından stokiyometrinin 1,25 katı ile hazırlanmış toz Cl_2 çözeltisinde liç yapılmış ve % 81,57 Zn çözünmesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan kinetik incelemede çözünmenin kimyasal modele uyduğu bulunmuştur.

iii) Galenin asetik asit ile mekanokimyasal yöntemle çözündürülmesi gerçekleştirilmiştir. Gezegensel değirmende stokiyometrinin 8 katı ile öğütme yapılan galen konsantresinden kurşun çözünmesi % 18,13 verim değeriyle gerçekleştirilmiştir. 8 M CH_3COOH ile yapılan liç deneyinin sonunda, % 87,29 Pb çözünme verimine 60 dk öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 16:1 bilye-partikül oranı ve % 37 öğütme hücresi doluluk oranında ulaşılmıştır. PbS'den Pb çözünme hızının karma modele uyduğu yapılan kinetik inceleme sonucunda bulunmuştur.

iv) Stokiyometrinin 1,5 katı toz Cl_2 ile gezegensel değirmende pirit konsantresi ile yapılan öğütmenin sonucunda % 64,15 Fe çözünme verimine ulaşılmıştır. 200 dev/dk karıştırma hızı, 40 °C sıcaklık, 5/500 g/ml katı/sıvı oranında ve stokiyometrinin 0,5 katı toz Cl_2 ile hazırlanmış çözeltiyle liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. % 94,82 Fe çözünme verimine 45 dk öğütme süresi, 300 dev/dk değirmen dönüş hızı, 11:1 bilye-partikül oranı ve % 42 öğütme hücresi doluluk oranı ile ulaşılmıştır.

v) Kalkopirit, sfalerit, galen ve pirit konsantreleri 300 μm'luk elekten elendikten sonra değirmen tarafından bu konsantreler üzerine 60 dk öğütme süresiyle 34691,82 J/kg'lık bir stres aktarılmıştır. Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş $CuFeS_2$, ZnS, PbS ve FeS_2 X-ray ve elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Yapılan inceleme sonucunda her bir konsantrenin amorflaşma yüzdesi hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamaların sonucunda amorflaşma yüzdesi büyükten küçüğe doğru pirit, galen, kalkopirit ve sfalerit olarak bulunmuştur. Amorflaşma değerinin büyük olması mineralin kristal yapısının bozulduğunu ve amorflaşmanın büyüklüğüne bağlı olarak reaktif ile tepkimeye daha kolay girebileceğini göstermektedir. Godočíkova ve ark. (2002) mekanik aktivasyon edilmiş sülfürlerin yüzey oksidasyon spektroskopisi çalışmasında, oksidasyonun azalma hızını FeS_2 > PbS > $CuFeS_2$ > ZnS sırasında bulmuşlardır. Baláž ve ark. (2004) demir tozu ile galen, kalkopirit ve sfaleriti mekanokimyasal yönteme tabi tuttuklarında galenin kalkopirite oranla daha aktif olduğunu ve sfaleritin tane boyutunun küçüldüğünü, demir tozu ile tepkimeye az girdiğini bulmuşlardır. Huiping Hu ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada pirit ve galenin kırılgan yüzeye sahip olduklarını ve bu yüzey özelliklerinden aktive olduğunu bildirmişlerdir. Kırılgan yüzeye sahip olmayan sfaleritin ise öğütmeye karşı daha stabil olduğunu bulmuşlardır. Yapılan çalışmalarda sfalerit en düşük amorflaşma derecesine sahiptir (% 50). Sfalerit konsantresinin yapılan deneyler sonucunda zor aktive olduğu görülmüştür.

vi) Deney sonuçları çözünme hızının özellikle toz klor ve asetik asit kullanılan deneylerde oldukça hızlı olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca, atmosferik basınç altında amonyak çözeltisinin içerisinde kalkopirit ve sfalerit çözünmesi gerçekleştirilmiştir. Daha önce yapılmış çalışmalarda kalkopirit ve sfalerit çözünmesi otoklavın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

vii) İncelenen farklı mineraller ve reaktiflere göre, mekanokimyasal çözünmenin farklılık gösterdiği yapılan deneylerden ve elde edilen metal çözünme verimi değerlerinden görülmektedir. Her bir bölümde gerçekleştirilen gezegensel değirmen parametreleri incelendiğinde, metal sülfürlerden metal çözünmesinin gezegensel değirmen öğütme süresi, değirmen dönüş hızı, bilye şarj oranı ile doğru orantılı olduğu, artan öğütme hücresi doluluk oranı ile azaldığı bulunmuştur.

viii) Bazı metal sülfidlere yapılan mekanik aktivasyon sonucunda, öğütme ile metal sülfidlerin yüzeyinde ve kristal yapısında meydana gelen düzensizlikler ve bozunmaların artan öğütme süresi ile arttığını göstermiştir. Öğütme süresine bağlı olarak tane boyutunda küçülmenin meydana geldiğini, bununda yüzey alanını arttırdığını söyleyebiliriz. Ayrıca yüzey alanının artması ve kristal yapının bozunmasıyla birlikte mineralin çözünebilirliği artmaktadır. Dolayısıyla öğütme süresi arttıkça tane boyutu azalırken, mineralin yüzey alanı ve kristal yapısındaki bozunmada artmaktadır. Buda çözünme hızını arttırmaktadır.

Bu tez çalışması ile mekanokimyasal yöntem kullanılarak kalkopirit, sfalerit, galen ve pirit çözündürülmesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde gezegensel değirmenden mineral ve reaktif yüzeyine aktarılan stres enerjisi yardımıyla, çözünmenin daha hızlı ve etkin bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca liç deneylerinde, ilave edilen reaktif ile çözünmenin kısa sürede gerçekleştiği; küçülen tane boyutu ve mineral yüzeyindeki kristal yapının değişiminden dolayı çözünmenin daha etkin bir şekilde meydana geldiği saptanmıştır.

Dolayısıyla, mekanik aktiveyle tanelerin ufalanması ile tanelerin serbestliğinin sağlaması, cevhere uygulanacak ister pirometalurjik isterse hidrometalurjik proses olsun, cevherin daha uygun bir hale geldiği ifade edilebilmektedir.

9. KAYNAKLAR

Afonso, M.S., Morando, P.J., Blesa, M.A., Banwart, S., Stumm, W., 1990. The reductive dissolution of iron oxides by ascorbate, Journal of Colloid and Interface Science, 138, 74-82.

Akçil, A., Çiftçi, H., 2003. Metals recovery from multimetal sulphide concentrates (CuFeS2–PbS–ZnS): combination of thermal process and pressure leaching, Int. J. Miner. Process., 71, 233- 246

Akdağ, M., 1992. Üretim Metalurjisi, Dokuz Eylül Ün. Müh. Fak. Yayınları, İzmir, s.259-262.

Ambikadevi, V.R., Lalithambika, M., 2000. Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite, Applied Clay Science, 16, 133-145.

Ammou-chokroom, M., Canbazoglu, M., Steinmetz, D., 1977a. Oxydation menagée de la chalcopyrite en solution acide, analyse cinétique des réactions: I. Modeles chimiques, Bulletin de la Société Française de Mincralogie et de Cristallographie, 100, 149-161.

Ammou-chokroom, M., Canbazoglu, M., Steinmetz, D., 1977b. Oxydation menagée de la chalcopyrite en solution acide, analyse cinétique des réactions: II. Modeles diffusionels, Bulletin de la Société Française de Mincralogie et de Cristallographie, 100, 161-177.

Antonijevič, M.M., Dimitrijevič, M., Jankovič, Z., 1997. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid, Hydrometallurgy, Volume 46, Issues 1-2, 71-83.

Aydogan, S., Aras, A., Canbazoglu, M., 2005a. Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching, Chem. Eng. J., 114, 67-72.

Aydogan, S., Aras, A., Canbazoğlu, M., 2005b. Oxidative ammonia leaching of sphalerite concentrate, Selcuk Univ. Eng. Arc. Fac. J., 20 (2), 55-62.

Aydoğan S., Aras A., Uçar G., Erdemoğlu M., 2007a. Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide, Hydrometallurgy, 89, 189-195.

Aydoğan S., Erdemoğlu M., Uçar G., Aras A., 2007b. Kinetics of galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide, Hydrometallurgy, 88, 52-57.

Aylmore M.G., Muir D.M., 2000. Thiosulfate leaching of gold, A Review Minerals Engineering, Vol. 14, No. 2, pp. 135-174.

Aytekin, V., 1981. Cumhuriyet Döneminde Türkiye'de Metalurji Sanayinin Gelişmesine Toplu Bakış, İTÜ Atatürk'ün Doğumunun 100. Yılını Kutlama Programı, İstanbul.

Babu, M.N., Sahu, K.K., Pandey, B.D., 2002. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates, Hydrometallurgy, 64, 119-129.

Baláž, P., ve Ebert, I., 1991. Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite, Hydrometallurgy, 27, issue 2, 141-150.

Baláž, P., ve Brianin, J., 1993. Reactivity of mechanically activated pyrite, Solid State Lonics, 63-65, 296-300.

Baláž, P., 1996. Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena, Hydrometallurgy, volume 40, issue 3, 359-368.

Baláž, P., 2000a. Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier, Amsterdam, pp 278.

Baláž, P., 2000b. Mechanical activation in technology of metals extraction, Metal, 54, 190-195.

Baláž, P., 2003. Mechanical activation in hydrometallurgy, Int. J. Miner. Process., 72, 341-354

Baláž, P., Boldižárová, E., Godočíková, E., Briančin, J., 2003. Mechanochemical route for sulphide nanoparticles preparation, Materials Letters, 57 1585- 1589.

Baláž, P., Takacsb, L., Luxová, M., Godočíková, E., Ficeriová, J., 2004. Mechanochemical processing of sulphidic minerals, Int. J. Miner. Process., 74, 365-371.

Baláž, P., 2008. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, Springer.

Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Maroto, A.J.G., 1983. Heterogeneous electron transfer as a pathway in the dissolution of magnetite in oxalic acid solutions. Inorganic Chemistry 22, 2224-2226.

Beckstead, L.W., ve Miller, J.D., 1977. Ammonia oxidation leaching of chalcopyrite-surface deposit effect, Metallurgical Transactions B, Process Metallurgy 8B, 31-38.

Benjamin, J.S., 1970. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metallurgical Transactions, 1, 2943-2951.

Benjamin, J.S., ve Bomford, M.J., 1977. Dispersion strenghthened aluminum made by MA, Met. Trans., Vol 8A, 1301-1305.

Benjamin, J.S., 1990, Metal Powder Rep., 45, 122-127.

Biangardi, S., ve Pietsch, H., 1975. The Treatment of Sulphidic Copper Ores by The LM (Lurgi-Mitterberg) process. In: Davies, G.A., Scuffhan, J.B. (Eds.), Proc. Int. Symp. Hydrometallurgy. Inst. Chem. Eng. Symp. Series, vol. 42. The Institution of Mining and Metallurgy, London, 5.1-5.7.

Bingöl, D., Canbazoğlu, M., Aydoğan, S., 2005. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching, Hydrometallurgy, 76, 55-62.

Biswas, A.K., ve Davenport, W.G., 1980. Extrative Metallurgy of Copper (2. nd Edition), Beccles Ltd., London, 15-22, 387-391.

Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Baumgartner, E.C., Maroto, A.J.G., 1987. Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acidferrous ion solutions, Inorganic Chemistry 26, 3713-3717.

Bloor, D., Brook, R.J., Flemings, M.C., Mahajan, S., 1999. The Encyclopedia of Materials., Pergamon Press, Oxford, U.K.

Bobeck, G.E., ve Sue, H., 1985. The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric chloride solution, Metall. Trans.B, 16B, 413-424.

Boldyrev, V.V., 1972. About kinetic factors which influence the mechanochemical processes in inorganic systems, Kinetikai Kataliz 13, 1411-1412 (in Russian).

Boldyrev, V.V., 1986. Mechanochemistry of inorganic solids, Proceedings of Indian Natural Sciences Academy, 52, 400-417.

Bonan, M., Demarthe, J.M., Renon, H., Baratin, F., 1981. Chalcopyrite leaching by CuCl2 in strong NaCl solutions, Metallurgical Transactions. B, Process Metallurgy 12B, 269–274.

Bor, F., Y., 1977. Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım 1, İstanbul.

Bor, F., Y., 1984, Ekonomik Metalurji, İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbası.

Bosecker, K., 1997. Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms, FEMS Microbiology Reviews. 20: 591-604.

Bostan, B., 2003. Alüminyum-Karbon Tozlarından Mekanik Alaşımlama ve Sonrası İşlemlerle Al_4C_3 Sentezlenmesi, Gazi Üniversitesi, Doktora Tezi, 120.

Bouffard S.C., Rivera-Vasquez B.F., Dixon D.G. 2006, Leaching kinetics and stoichiometry of pyrite oxidation from a pyrite-marcasite concentrate in acid ferric sulfate media, Hydrometallurgy, Volume 84, Issues 3-4, November, 225-238.

Bowden, F., Yoffe, A., 1952. Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 104.

Bowden, F., Yoffe, A., 1958. Fast Reactions in Solids, Butterworths, London, 163.

Bowden, F.P., ve Tabor, D., 1958. The Friction and Lubrication of Solids, Clarendon Press, Oxford, 372.

Buttinelli, D., Geveci, A., Lupi, C., Pochetti, F., Stoppa, L., Topkaya, Y., 1993. Ferric chloride versus cupric chloride leaching of copper–zinc complex sulphide ores, Hydrometallurgy-Fundamentals, Technology and Innovations, AIME, Warrendale, 971–985.

Butyagin, P.Yu., 1973. Primary active centers in mechanochemical reactions, Žurnal Vsesojuznogo Chimičeskogo obščestva D. Mendelejeva, 18, 90-95.

Butyagin, P.Yu., 1984. Disordered structures and mechanochemical reactions in solids. Uspechi chimiji 53, 1769-1781.

Campbell, S.J., Kaczmarek, W.A., 1996. M¨ossbauer effect studies of materials prepared by mechanochemical methods. In: G.J. Long and F. Grandjean (Eds.) Mőssbauer Spectroscopy Applied to Materials and Magnetism. Plenum Press, New York Vol. 2, 273-330.

Canbazoğlu, M., 1993. Bakır Hidrometalurjisi, C.Ü. Müh. Fak. Madencilik Bilim ve Teknolojileri dergisi, Cilt 1 sayı 1, sayfa 85-105.

Canbazoğlu, M., 2001, Çözelti Madenciliği Ders Notları, s.18-24, Cumhuriyet Ün. Müh. Mim. Fak. Maden Müh Bölümü, Sivas.

Canbazoğlu, M., Girgin, İ., 2001. Cevher Hazırlama El Kitabı, İTÜ Yayınları İstanbul, s.1-18.

Cankut, S., 1972, Ekstraktif Metalurji, İTÜ Sakarya Mühendislik.

Charles, G.Y., ve Han, K.N., 1997. The leaching kinetics of chalcopyrite ($CuFeS_2$) in ammonia iodide solution with iodine, Metallurgical and Materials Transactions B, 28B, 979-985.

Chelland, Mc. G. E., 1986. Agglomerated and Unagglomerated Heap Leaching Behaviour is Compared in Production Heaps, Mining Eng., 3(7), 500-503.

Cornell, R.M., Schindler, P.W., 1987. Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solutions, Clays and ClayMinerals 35, 347-352.

Corrans, I.J., ve Angove, J.E., 1991. Ultrafine milling for the recovery of refractory gold, Minerals Engineering 4, 763-776.

Çilingir, Y., 1990, Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri Cilt 1,. Dokuz Eylül Ün. Müh. Fak. Yayınları, İzmir s.5.10-5.16.

Dennis, W.H., 1987. Demirden Gayrı Metaller Metalürjisi, İTÜ Kütüphanesi sayı : 842, İstanbul.

DPT, 2001a. Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Gurubu Raporu. http://ekutup.dtp.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf.

DPT, 2001b. Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadminyum Çalışma Gurubu Raporu. http://ekutup.dtp.gov.tr/madencil/metalmad/oik639.pdf.

DPT, 2001c. Metal Madenler Alt Komisyonu Demir Çalışma Gurubu Raporu. http://ekutup.dtp.gov.tr/madencil/metalmad/oik640.pdf.

Drever, J.I., ve Stillings, L.L., 1997. The role of organic acids in mineral weathering, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects 120, 167-181.

Dutrizac, J.E., ve MacDonald, R.J.C., 1974. Ferric ion as a leaching medium, Mineral Science Engineering, 6(2), 59-100.

Dutrizac, J.E., ve MacDonald, R.J.C., 1978. The dissolution of sphalerite in ferric chloride solutions. Metall. Trans. B. 9B, 543-551.

Dutrizac, J.E., 1986. The dissolution of galena in ferric chloride media. Metallurgical Transactions. B, Process Metallurgy 17, 5-17.

Dutrizac, J.E., 1989. The leaching of galena in cupric chloride media. Metallurgical Transactions B, Process Metallurgy 20, 475-483.

Ekinci Z., Colak S., Cakici A., Sarac H., 1998. Leaching kinetics of sphalerite with pyrite in chlorine saturated water, Minerals Engineering, Volume 11, Issue 3, 279-283.

Ekmekyapar, A., ve Oya, R., 2003. Dissolution kinetics of an oxidized copper ore in ammonium chloride solution, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 17 (4), 261-266.

Erdemoğlu, M., Aydoğan, S., Gock, E., 2009, Effects of intensive grinding on the dissolution of celestite in acidic chloride medium, Minerals Engineering, 22, 14-24.

Evans, D.J.I., Romanchuk, S., Mackiw, V.N., 1964. Treatment of copper-zinc concentrates by pressure hydrometallurgy, Can. Min. Metall. Bull., 57, 857-866.

Evans, D.J.I., ve Masters, I.M., 1976. Treatment of lead sulphide bearing material. United States Patent No 3,933,973.

Evin, E., 2003. Nikel Esaslı Bir Süper Alaşımın Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretilmesi ve Mikroyapı-Oksitlenme Özelliklerinin Araştırılması. Fırat Üniversitesi, Doktora Tezi, 144.

Fair, G.H., ve Wood, J.U., 1993. MA of iron-aluminum intermetallics, Powder Met., 36, 123-128.

Forreser, J.S., Schaffer, G.B. 1995. The chemical kinetics of mechanical alloying, Metal. Mater. Trans. A, 26A, 725-730.

Fowler, T.A., Holmes, P.R., Crundwell, F.K., 2001. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of thiobacillus ferrooxidans, Hydrometallurgy, 59, 257-270.

Fritsch, 2009, Planetary Mill Technical Data. http://www.fritsch.de/sample-preparation/products/milling/planetary-mills/pulverisette-6-classic-line/technical-data/

Fuerstenau, M.C., Nebo, C.O., Elango, B.V., Han, K.N., 1987. The kinetics of leaching of galena with ferric nitrate, Metallurgical Transactions. B, Process Metallurgy, 18, 25-30.

Galwey, A.K. 2004. Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations, A literature appraisal, Thermochimica Acta, 413, 139-183.

Geisler, R.A., Puddington, I.E., 1996. Treatment of lead sulphide bearing minerals. United States Patent No 5,523,066.

Gerson, A.R., ve O'Dea, A.R., 2003. A quantum chemical investigation of the oxidation and dissolution mechanisms of galena. Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 813-822.

Ghosh, M.K., Anand, S., Das, R.P., 1989. Effect of dissolved impurities during ammonia leaching of pure zinc sulphide, Hydrometallurgy, 21, 207- 221.

Ghosh, M.K., Das, R.P., Biswas, A.K., 2002a. Oxidative ammonia leaching of sphalerite-Part I: Non-catalytic kinetics, Int. J. Miner. Process., 66, 241-254.

Ghosh, M.K., Das, R.P., Biswas, A.K., 2002b. Oxidative ammonia leaching of sphalerite Part II: Cu(II)-catalyzed kinetics, Int. J. Miner. Process., 70, 221-234.

Godočíková E., Baláž, P. Bastl, Z. Brabec, L., 2002a. Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides, Applied Surface Science, 200, 36-47.

Godocikova, E., Baláž, P., Boldizarova, E., 2002b. Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide, Hydrometallurgy, 65, 83-93.

Golosov, S.J., 1971. Introduction to Ultrafine Milling in Planetary Mills. Nauka, Novosibirsk (in Russian).

Goyne, K.W., Brantley, S.L., Chorover, J., 2006. Effects of organic acids and dissolved oxygen on apatite and chalcopyrite dissolution: implications for using elements as organo-markers and oxymarkers, Chemical Geology, 234, 28-45.

Greet, C., Smart, R.St.C., 2002. Diagnostic leaching of galena and its oxidation products with EDTA, Minerals Engineering, 15, 515-522.

Guan, Y.C., Han, K.N., 1997, The Leaching Kinetics of Chalcopyrite ($CuFeS_2$) in Ammonium Lodide Solutions with Lodine, Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 28 B, 979-985.

Gutman, E.G., 1974. Mechanochemistry of Metals and Protection against Corrosion. Metallurgija and Protection against Corrosion, Moscow, 230. (in Russian).

Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy. Second Edication, Quebec City, Canada, ISBN: 2-980-3247-7-9

Habashi, F., 1982, Chemical and Eng. News, Facultiy of Min. and Met., Laval University of Kanada, 46-58.

Halikia, I., Zoumpoulakis, L., Christodoulou, E., 2002. Lead sulphide leaching kinetics in nitric acid solutions, Erzmetall, 55 (3), 166-175.

Heinicke, G., 1981. Recent Advances in Tribochemistry. In: Proceedings of the International Symposium on Powder Technology 81, Kyoto, 354-364.

Heinicke, G.. 1984. Tribochemistry. Akademie Verlag, Berlin, 495.

Hendrich, H.D., 1988. Properties and Aplications of Iron-Base-ODS Alloys. New Materials by Mechanical Tecniques, 217-230.

Hiskey, J.B., 1986. Technical developments in hydrometalurgy, Met. Tournal., 38(7), 41-46.

Hsieh, Y.H., ve Huang, C.P., 1989. The dissolution of $PbS_{(s)}$ in dilute aqueous solutions, Journal of Colloid and Interface Science, 131, 537-549.

Hu Long, ve David G. Dixon, 2004. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study, Hydrometallurgy, Volume 73, Issues 3-4, 335-349.

Huiping Hu, Qiyuan Chen, Zhoulan Yin, Pingmin Zhang and Aidong Tang, 2003. Oxidation behavior of mechanically activated galena in thermogravimetry (TG), Thermochimica Acta, 395, 139-144.

Huiping Hu, Qiyuan Chen, Zhoulan Yin, Pingmin Zhang, Guangfeng Wang, 2004. "Effect of grinding atmosphere on the leaching of mechanically activated pyrite and sphalerite", Hydrometallurgy, 72, 79-86.

Huiping Hu, Qiyuan Chen, Zhoulan Yın, Yuehui He, Bai-yun G., 2007. Mechanism of mechanical activation for sulfide ores, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 17, 205-213.

IZA, 2009. http://www.iza.com.

İTÜ, 2009. http://mines.itu.edu.tr/mineraller/D-9sulfurler.htm.

Jackson, E., 1986. Hydrometallurgicall Extraction and Reclamation, John Wily and Sons, Ellis Harwood Ltd., New York, .56-51.

Jena, P.K., Barbosa-Filho, O., Vasconcelos, I.C., 1999. Studies on the kinetics of slurry chlorination of a sphalerite concentrate by chlorine gas, Hydrometallurgy, 52, 111-122.

Jennings, S.R., Dollhopf, D.J., Inskeep, W.P., 2000. Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering, Applied Geochemistry, 15, 235-243.

Kaloshkin, S.D., Tomlin, I.A., Andrianov, G.A., Baldokhin, U.V., Shelekhov, E.V. 1997. Mater. Sci. Forum, 235-238; 565-70.

Karahan, S., 1978. Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu, TMMOB Maden Müh. Odası; Metalurji Müh. Odası, Ankara.

Klimpel, R.R., 1997. Introduction to the Principles of Size Reduction of Particles by Mechanica Means, Engineering Research Center at the University of Florida, Gainesville, 1-41.

Kobayashi, K.F., Tachibana, N., Shingu, P.H., 1993. Formation of Amorphous Al-Cr Alloys by Mechanical Alloying. J.of Met. Sci., 25:3149-3154.

Koch, C.C., Cavin, O.B., Mc Kamey, C.G., Scabrough, J.O., 1983. Preperation of Amorphous $Ni_{60}Nb_{40}$ by MA, Appl. Phys. Lett., 43, 1017-1019.

Koch, CC., 1989. Materials Synthesis by Mechanical Alloying. Annu. Rev. Mater. Sci. 19, 121-143.

Koch, C.C., 1993. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review, Nanostructured Materials 2, 109-129.

Kuhrt, C., Schopf, H., Schltz, L., Artz, E., 1993. Mechanical Alloying for Structural Applications, Materials Park, OH, USA, ASM International. 269-73.

Kunze, O.A., 1980. On the role of electronic bulk properties of semiconducting minerals in their interaction with electrolytes, Z. Naturforsch., B 35B (6), 781-783.

Künkül, A., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S., Demirbağ , A., 1994. Leaching kinetics of malachite in ammonia solutions, International Journal of Mineral Processing, 41, 167–182.

Lee, P.Y., Koch, C.C., 1987. Formation of amorphous Ni-Zr alloys by mechanical alloying of mixtures of the intermetallic compounds $Ni_{11}Zr_9$ and NiZr2, Appl. Phys. Lett. 50, 22, 1578-1580.

Levensiple, O., 1974. Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons, New York.

Lyakhov, N.Z., 1993. Mechanical activation from the viewpoint of kinetic reaction mechanisms. In: K. Tk´a˘cov´a et al. (Eds.) Proceedings of the Ist International Conference on Mechanochemistry, Vol. 1, Cambridge Interscience Publishing, Cambridge, 59-65.

Maurice D., ve Hawk J.A., 1998. Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite, Hydrometallurgy, 49, 103-123.

Maurice D., ve Hawk J.A., 1999. Ferric chloride leaching of a mechanically activated pentlandite–chalcopyrite concentrate, Hydrometallurgy, 52, 289-312.

Mizoguchi, T., ve Habashi, F., 1981. The aqueous oxidation of complex sulfide concentrates in hydrochloric acid, Int. J. Miner. Process., 8, 177-193.

Molčanov, V.I., Selezneva, O.G., Žirnov, E.N., 1988. Activation of Minerals by Milling. Nedra, Moscow (in Russian).

MTA, 2009a. http://www.mta.gov.tr/mineraller/bakır.asp.

MTA,2009b. http://www.mta.gov.tr/v1.0/daire_baskanliklari/mineral/index.php?id=sfalerit

MTA,2009c. http://www.mta.gov.tr/v1.0/daire_baskanliklari/mineral/index.php?id=demir

Mulak, W., 1987. The catalytic action of cupric and ferric ions in nitric acid leaching of Ni3S2, Hydrometallurgy, 17, 201-214.

Navake, R., 1986. Bacterial Leaching of Ores and Other Materials, Institut für Mikrobiologie, Technische Universtat Braunschweig, Fed. Rep. Germany.

Nelen, I.M., ve Sobol, S.I., 1959. Mechanism of catalytic effect of copper during ammoniacal leaching in an autoclave. Sb. Tr. - Gos. Vses. Nauc˘no-issled. Inst. Tsvetnykh Metal., 15, 577-584.

Neou-Singouna, P., ve Fourlaris, G., 1990. A kinetic study of the ferric chloride leaching of an iron-activated bulk sulphide concentrate, Hydrometallurgy, 23 (2-3), 203-219.

Ngoc, N.V., Shamsuddin, M., Prasad, P.M., 1990. Oxidative leaching of an off-grade/complex copper concentrate in chloride lixiviates, Metallurgical Transactions. B, Process Metallurgy, 21B, 611-620.

Nunez, C., Espiell, F., Garcia-Zayas, J., 1988. Kinetics of nonoxidative leaching of galena in perchloric, hydrobromic, and hydrochloric acid solutions. Metallurgical Transactions. B, Process Metallurgy 19 (4), 541-546.

Ohlberg, S.M., ve Strickler, D.W., 1962. Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by X-ray diffraction, Journal of American Ceramic Society, 45, 170-171.

Olanipekun, E.O., ve Oderinde, R.A., 1999. Hydrochloric acid leaching of sphalerite in the presence of an oxidizing agent, Pak. J. Sci. Ind. Res., 42 (4), 204-208.

Ostwald, W., 1887. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. 2. Auflage, 2. Band, Engelmann, Leipzig, 616.

Ostwald, W., 1909. Grundriss der Kolloidchemie, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden, 302.

Oudenne. P.D., ve Olson, F.A., 1983. Leaching kinetics of malahite in ammonium carbonate solutions, Metal. Trans., 14B, 33-40.

Ozawa, T., 2000. Thermal analysis-review and prospect, Thermochimica Acta, 355, 35-42.

Panias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1996. Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, Hydrometallurgy 42, 257-265.

Papangelakis, V.G., ve Demopolous G.P., 1991. Acid pressure oxidation of pyrite reaction kinetcs, Hydrometallurgy, Volume 26, Issue 3, 309-325.

Parida, K.M., Das, J., Data, P., 1997. Application of statistical design of experiments in the study of dissolution of goethite (α-FeOOH) in hydrochloric acid in the presence of ascorbic acid, Hydrometallurgy, 46, 271-275.

Pourghahramani, P., ve Forsberg, E., 2007a. Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods, Thermochimica Acta, 454, 69-77.

Pourghahramani, P., ve Forsberg, E., 2007b. Changes in the structure of hematite byextended dry grinding in relation to imposed stress energy, Powder Technology, 178, 30-39.

Rao, K.S., Anand, S., Das, R.P., Ray, H.S., 1992. Kinetics of ammonia leaching of multimetal sulphides, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 10, 11-27.

Rath, P.C., Paramguru, R.K., Jena, P.K., 1988. Kinetics of dissolution of sulphide minerals in ferric chloride solution. 1. dissolution of galena, sphalerite and chalcopyrite, Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C Mineral Processing and Extractive Metallurgy), 97, 150-158.

Reynolds, J.,O., ve Flavelle, I.,V., 1985. Scientific and technological developments in extractive metallurgy copper and nickel extraction, Sump. Ser. (Australian Inst. Min.), 43, 35-65.

Sasikumara C., Raoa D.S., Srikantha S., Ravikumarb B.. Mukhopadhyayc N.K, Mehrotrab S.P., 2004. Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa - India, Hydrometallurgy, 75, 189-204.

Saxena, N.N., ve Mandre, N.R., 1992. Mixed control of copper dissolution for copper ore using ferric chloride, Hydrometallurgy, 28, 111-117.

Shon, H.Y., ve Wadsworth, M.E., 1979. Rate Process of Extractive Metallurgy. Plenum Press, New York.

Stanzyk, M.H., ve Rampacek, C., 1966. Oxidation leaching of copper sulfides in ammoniacal pulps at elevated temperature and pressures, U.S. Bur. Mines, R.I. No. 6808.

Suryanarayana, C., Chen, G.H., Froes, F.H., 1992. Milling Maps for Phase Identification During Mechanical Alloying, Scripta Metal. Mater., 26, 1727-1732.

Suryanarayana, C., 1995. Intermetallics, 3;153-60.

Suryanarayana, C., Ivanov, E., Noufi, R., Conteras, M.A., Moore, J.J., 1999. Phase selection in a Mechanically Alloyed Cu-In-Ga-Se Powder Mixture. J. Mater. Res. 14, 2, 377-383.

Suryanarayana, C., 2001. Mechanical Alloying and Milling. Progress in Materials Science, 46, 1-184.

Taşkın, E., Yıldız, K., Alp, A., 2005. Mekanik aktive edilmiş alkali katkılı boksit cevherinin karakterizasyonu, 4.Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, Sakarya.

Taxiarchou, M., Panias, D., Paspaliaris, I., Douni, I., Kontopoulos, A., 1997. Removal of iron from silica sand by leaching with oxalic acid, Hydrometallurgy, 46, 215-227.

Telefoncu, A., 1995, Biyoteknoloji, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:152, İzmir.

Thiessen, P.A., Meyer, K., Heinicke, G., 1967. Grundlagen der Tribochemie, Akademie Verlag, Berlin.

Thiessen, K.P., 1979. Energetische Randbedingungen tribochemischer Prozesse. I. Stufenschema der EnergiēŽustănd, Zeitschrift fűr Physikalische Chemie, Leipzig 260, 403-409.

Thiessen, K.P., ve Sieber, K., 1979a. Energetische Randbedingungen tribochemischer Prozesse. II. “Tribochemische Efekte” Station are Zust ande n-ter Ordnung. Zeitschrift fűr Physikalische Chemie, Leipzig 260, 410-416.

Thiessen, K.P., ve Sieber, K., 1979b. Energetische Randbedingungen tribochemischer. Prozesse. III. Hypothetische Geschwindigkeits /Affinitatsbeziehung tribochemischer Prozesse. Zeitschrift fűr Physikalische Chemie, Leipzig 260, 417-422.

Tkácová K. ve Baláž P., 1988. Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron(III) sulphate, Hydrometallurgy, volume 21, issue 1, 103-112., 103-112

Tkáčová, K., 1989. Mechanical Activation of Minerals, Elsevier, Amsterdam. 155.

Tkáová K., Balázˇ, P., Miura B., Vigdergauz V.E., and Chanturiya V.A., 1993. "Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu---Pb---Zn concent", Hydormetallurgy, volume 33, issue 3, 291-300.

Torma, A.E., ve Bosecker, K., 1982. Progress industrial Microbiology, 16: 77-105.

Tromans, D., ve Meech, J.A., 1999. Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation, Minerals Engineering, Vol.12, No.6, 609-625.

Tromans, D; ve Meech, JA, 2001. Enhanced dissolution of minerals: Stored energy, amorphism and mechanical activation, Minerals Engineering, 14, 1359-1377.

Tozawa, K., Umetsu, Y., Sato, K., 1976. On chemistry of ammonia leaching of copper concentrate. In: Yannopoulos, J.C., Agarwal, J.C. (Eds.), Extractive Metallurgy of Copper, vol. II. AIME, New York, pp. 706-721.

Tyong, J.C., Ma, Z.Y., 2000. Microstructural and Mechanical Characteristics of instu Metal Matrix Composites. Met. Sci. and Eng. Reports., 29: 49-113.

Ubaldini, S., Piga, L., Fornari, P., Massida, R., 1996. Removal of iron from quartz sands: a study by column leaching using a complete factorial design, Hydrometallurgy, 40, 369-379.

Uçar G., 2009. Kinetics of sphalerite dissolution by sodium chlorate in hydrochloric acid, Hydrometallurgy, 95, 39-43.

Umetsu, Y., Tozawa, K., Sasaki, K.J., 1967. Ammonia pressure leaching of complex copper/zinc sulfide concentrate, Nippon Kogyo Kaishi, 83 (8), 1016-1022.

US Geological Survey, January 2009a. Mineral Commodity Summaries.
http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/mcs-2009-zinc.pdf

US Geological Survey, January 2009b. Mineral Commodity Summaries.
http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/mcs-2009-lead.pdf

US Geological Survey, January 2009c. Mineral Commodity Summaries. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_ore/mcs-2009-feore.pdf

Utine, T., 1988. Hidrometalurjik Süreçlerin Kimyası, TMMOB Maden Müh. Odası Yayını, 5, 67-68, 82-89,

Varga, K., Beke, D.L., 1996. Mater. Sci. Forum. 225-227: 465-470.

Vazarlis, H.G., 1987. Technical note: hydrochloric acid-hydrogen peroxide leaching and metal recovery from a Greek zinc–lead bulk sulphide concentrate, Hydrometallurgy, 19, 243-251.

Venkataswamy, Y., ve Khangaonhar, P.R., 1981. Ferric chloride leaching of sphalerite in the presence of an organic solvent for sulphur, Hydrometallurgy 7 (1-2), 1-5.

Wadsworth, M.E., ve Miller, J.D., 1979. Rate processes of extractive metallurgy. In: Sohn, H.Y., Wadsworth, M.E. (Eds.), Hydrometallurgical processes (section 3). Plenum Press, New York, pp. 131-153.

Waite, T.D., ve Morel, F.M.M., 1984. Photo-reduction dissolution of colloidal iron oxide: effect of citrate, Journal of Colloid and Interface Science 102, 121-137.

Webminerals, 2009. Chalcopyrite Mineral Data, http://www.webmineral.com/data/chalcopyrite.shtm/

Weichert, R., Schönert, K. 1974. On the temperature rise at the tip of a fast running crack, Journal of Mechanics and Physics of Solids 22, 127-133.

Weichert, R., 1976. Untersuchungen zur Temperatur an der Bruchspitze, Dr.-Ing. Dissertation, Karlsruhe.

Wikipedia, 2009a. Galena Mineral Data, http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun

Wikipedia, 2009b. Iron Data, http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir

Wikipedia, 2009c. Pyrite Mineral Data,
http://tr.wikipedia.org/wiki/Pirit

Zhang, H., ve Bloom, P.R., 1999. Dissolution of hornblende in organic acid solutions, Soil Science Society of America Journal, 63, 815-822.